

Estudo de novos nanomateriais por primeiros princípios:
confinamento de oxigênio em nanotubos, camadas de
AgSH, Ag₂S e filmes finos ferroelétricos.

Aluno: Daniel Vasconcelos Pazzini Massote

Orientador: Prof. Dr. Mário S. C. Mazzoni



Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Folha intencionalmente em branco para inserção da folha de aprovação.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à toda minha família pelo carinho, pelo incentivo, pela paciência nos momentos difíceis e por me permitirem completar meus estudos desde a graduação. Em especial, eu gostaria de agradecer à minha esposa por todo o apoio desde que nos conhecemos e pela enorme paciência na reta final do Doutorado.

Ao meu orientador Mário Sérgio. Sempre acompanhando o trabalho desde o início, cuidadoso e atuante nos altos e baixos da vida de pesquisador. Agradeço também pelas oportunidades oferecidas que sempre foram úteis para a pesquisa e para a minha formação. Espero continuar essa parceria indefinidamente.

A todos os professores do departamento de Física que contribuíram para a minha formação. Em especial ao prof. Von Braun, por oferecer sugestões de trabalho, amizade e ajuda nos momentos importantes.

Aos meus amigos que contribuíram com muitas discussões sobre a vida e o trabalho, e por fazer a vida acadêmica mais leve e interessante.

A todos os funcionários do departamento pela boa convivência e pelo ótimo trabalho prestado.

À todas as funcionárias da Biblioteca da Pós-graduação pelo excelente serviço prestado a todos os alunos. Em especial à Shirley, por ser uma pessoa extremamente prestativa e caridosa com todos a seu redor.

A todos vocês, muito obrigado.

Não menos importante, um agradecimento às agências financiadoras CNPq, CAPES, FAPEMIG, e também à UFMG, por toda a minha formação acadêmica.

Resumo

Nesta tese, empregamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade para investigar propostas de novos compostos nanoestruturados. Tratamos três problemas distintos. Em um primeiro trabalho, investigamos o encapsulamento de moléculas de O_2 em fulerenos e nanotubos estreitos. Mostramos a auto-organização dessas moléculas em aglomerados, e o alinhamento desses aglomerados ao longo do eixo de nanotubos, formando cadeias lineares. Caracterizamos as estruturas obtidas e conduzimos simulações de dinâmica molecular para testes de estabilidade. O segundo relaciona-se com estruturas bidimensionais. Recentemente, materiais como o MoS_2 e outros dicalcogenios têm atraído grande atenção por suas propriedades físicas e pelo potencial de aplicação em nanotecnologia. Seguindo essa tendência, e motivados por alguns resultados experimentais, propomos materiais com estequiometrias Ag_2X e $AgXH$, sendo X um elemento calcogênio, como o enxofre ou o selênio. Determinamos as propriedades eletrônicas e estruturais de mono e multicamadas baseadas nesses compostos. Discutimos suas estabilidades, e os caracterizamos, mostrando a existência de gaps de energia diretos e fortemente dependentes do número de camadas. Em alguns casos, mostramos a ocorrência de transições semiconductor-metal. Finalmente, investigamos filmes finos de óxido de bário, BaO . Motivados por trabalhos que indicam a possibilidade de modulação de propriedades de polarização em função de deformações compressivas, realizamos estudos dessa fenomenologia em filmes ultra finos. Caracterizamos também a reconstrução das superfícies dos filmes quando funcionalizadas com grupos hidroxila.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, aglomerados moleculares, materiais bidimensionais, calcogênios de metais de transição, filmes finos de óxidos, Teoria do Funcional da Densidade, fenômenos de escala nanométrica.

Abstract

In this thesis, we employed first principles calculations based on the Density Functional Theory to investigate proposals of novel nanostructured compounds. We have treated three distinct problems. In a first work, we investigated the encapsulation of O_2 molecules within fullerenes and narrow nanotubes. We showed the self-assembly of these molecules in clusters, and the alignment of such clusters along the nanotube axis, forming linear chains. We characterized such structures and we conducted molecular dynamics simulations to perform stability tests. The second one is related to two dimensional structures. Recently, materials such as MoS_2 and other dichalcogenides have attracted great attention due to their physical properties and their potential of application in nanotechnology. Following this trend, and motivated by some experimental results, we proposed materials with stoichiometries Ag_2X and $AgXH$, in which X is a chalcogenide element, such as sulfur or selenium. We determined the electronic and structural properties of mono and multilayers based on these compounds. We discussed their stabilities, and we characterized them, showing the existence of direct energy gaps which are strongly dependent on the number of layers. In some cases, we showed the occurrence of semiconductor-metal transitions. Finally, we investigated barium oxide (BaO) thin films. Motivated by works which indicate the possibility of modulations of polarization properties as a function of compressive deformations, we conducted studies of this phenomenology in ultra thin films. We also characterized the surface reconstruction of the films when functionalized with hydroxyl groups.

Keywords: carbon nanotubes, molecular clusters, two-dimensional materials, transition metal chalcogenides, oxide thin films, Density Functional Theory, nanoscale phenomena.

Lista de Figuras

1	Detecção do fulereno C_{60}	2
2	Nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Ref.: [7]	3
3	Camadas de grafeno formam o grafite.	4
4	Representação artística de dispositivo elaborado com MoS_2 . Ref.: [13]	5
5	a) Imagem de AFM da superfície de BTO. b) e c) Aplicação de campos elétricos. d) Histerese ferroelétrica. Ref.: [14]	6
2.1	Número de publicações sobre DFT. Pesquisa realizada no "Web of Science" em 22/10/2014, com os termos "DFT" e "density functional theory". Resultados podem diferir devido à base de dados.	12
2.2	Ocupação em função do potencial químico como função tipo degrau.	20
2.3	Energia em função da ocupação eletrônica. A linha preta representa o sistema exato, em que a ocupação é apenas por números inteiros de elétrons, com linhas retas conectando as ocupações. A linha vermelha é a energia de ocupação para funcionais do tipo LDA/GGA, em que a ocupação fracionária é permitida. Qualitativamente esperamos um mínimo de energia fora dos valores inteiros de elétrons.	21
3.1	Fulerenos de carbono. Da esquerda para a direita, acima: C_{60} , C_{82} ; abaixo: C_{84} , C_{92} e C_{100}	28
3.2	Preenchimento do fulereno com uma molécula de água. Ref.: [39]	28
3.3	Preenchimento de fulereno com moléculas de H_2 . No quadro superior vemos que as moléculas de H_2 ficam dispostas em forma de um tetraedro. Ref.: [35]	29
3.4	Preenchimento de nanotubos de carbono com moléculas de água. As cores servem para diferenciar as moléculas do interior do tubo. Ref.: [40]	29
3.5	Energias de formação do sistema fulereno/moléculas de oxigênio.	32
3.6	Dinâmica molecular do sistema $C_{92}+O_8$. Configuração inicial (esq) e configuração em $t = 26$ ps (dir).	32
3.7	Fases cristalinas do oxigênio. Ref.: [46]	34

3.8	Diagrama das fases do oxigênio molecular. Ref.: [47]	34
3.9	Vistas do cristal da fase ϵ : a) Plano ab. Em amarelo está o plano superior, e vermelho o inferior. b) Vista oblíqua de uma camada do material. O números indicam o tamanho das ligações químicas. Retirado de [51].	36
3.10	Densidade de estados totais para a fase ϵ do oxigênio	37
3.11	Estabilização do aglomerado O_8 . Ref.: [52]	38
3.12	Aglomerado O_8 otimizado	38
3.13	Nanofios de oxigênio. (a) Modelo de moléculas paralelas (acima) e modelos de aglomerados (abaixo). A periodicidade (em Å) de cada sistema está indicada. Estrutura de bandas para o modelo de moléculas paralelas (b) e de aglomerados (c).	39
3.14	Nanofio a partir do aglomerado O_8 com estrutura girada de 90° .	39
3.15	Nanotubos de carbono e BN utilizados como modelo	41
3.16	Dinâmica molecular realizada com o SIESTA. Neste quadro observamos a estabilidade dos aglomerados a 300 K.	42
3.17	Dinâmica molecular realizada com DFTB. Nesses quadros observamos a auto-organização dos aglomerados de O_8 confinados no nanotubo de carbono.	44
3.18	Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono e nitreto de boro preenchidos com o aglomerado O_8 .	45
4.1	Empilhamento de MoS_2 . Ref.: [63]	48
4.2	Cristal de acantita	49
4.3	Modelo proposto por Dance para o AgSR. À esquerda vemos o modelo da superfície de AgSR, em que a prata possui a cor branca, o enxofre a cor cinza e o radical é representado pelo círculo preto. À direita vemos um exemplo de radical aromático ligado ao AgS. Ref.: [65]	49
4.4	Imagens de microscopia eletrônica dos sulfetos e selenetos de prata sintetizados, à esquerda. Densidade de estados obtidas por espectroscopia de tunelamento (STS). As energias indicadas se referem a transições ópticas. Ref.: [66]	50
4.5	Modelos para a disposição de hidrogênios. Os átomos cinza correspondem a prata, os amarelos correspondem ao enxofre e o azul (ou branco) corresponde ao hidrogênio.	52
4.6	Estrutura quadrada AgSH. Vistas superior e lateral.	52
4.7	Monocamadas de AgSH com vistas superior e lateral, após otimização.	53
4.8	Estrutura de bandas para o modelo 1.	54
4.9	Densidade de estados para o modelo 1. À direita vemos uma ampliação que permite visualizar a região em torno de -3,4 eV.	55

4.10	Estrutura de bandas para os modelos 2 e 3 de monocamadas. A energia de Fermi foi deslocada para zero.	56
4.11	Densidade de estados locais para a monocamada modelo 2.	57
4.12	Bicamada modelo 1 em vistas superior e lateral.	57
4.13	Bicamada modelo 2 em vistas superior, lateral e em perspectiva.	57
4.14	Adição sucessiva de camadas do modelo 2 de AgSH.	58
4.15	Bicamada modelo 3 em vistas superior, lateral e em perspectiva.	58
4.16	Estrutura de bandas de 1 a 5 camadas do modelo 1.	59
4.17	Densidade de estados projetada e local para modelo 1.	61
4.18	Estrutura de bandas para 1 e 5 camadas do modelo 2.	62
4.19	Gap em função do número de camadas do modelo 2.	62
4.20	Estruturas propostas para os compostos Ag_2X	63
4.21	Estruturas otimizadas do sulfeto e seleneto de prata. Vista superior (esq), lateral (dir).	64
4.22	Estrutura de bandas para Ag_2S monocamada	65
4.23	Densidade de estados para monocamada de Ag_2S	65
4.24	Densidade de estados locais para a monocamada de Ag_2S	66
4.25	Estrutura de bandas do Ag_2S	68
4.26	Densidade local de estados ocupados para Ag_2S	69
4.27	Densidade local de estados desocupados para Ag_2S	70
5.1	Compressão isotrópica em cristal de óxido de bário. Os círculos vermelhos representam os modos A_{2u} e os quadrados azuis representam os modos E_u . Ref.: [69]	73
5.2	Modificação química de superfícies de BTO. Ref.: [71]	73
5.3	Estrutura NaCl do óxido de Bário. Os átomos claros (vermelhos) são Bário (Oxigênio).	75
5.4	Estrutura de bandas do BaO bulk (esq). Representação dos pontos de alta simetria na zona de Brillouin (dir).	76
5.5	Deformação aplicada no sistema de 3 camadas sem substrato. Trata-se de uma deformação compressiva.	78
5.6	Deformação aplicada no sistema de 4 camadas sem substrato. Trata-se de uma deformação compressiva.	79
5.7	Deformação em 3 e 4 camadas de BaO com substrato. Trata-se de uma deformação compressiva.	80
5.8	Aplicação de campo elétrico externo. Campo positivo se refere ao sentido $+z$ e negativo $-z$. Trata-se de uma deformação compressiva.	81

5.9	Superfície 1x1 com hidroxilas	82
5.10	Reconstrução da superfície 2x2, vista superior	83
5.11	Reconstrução da superfície 2x2, vista lateral	83
5.12	Empilhamento fcc(111)	84
D.1	Contribuições para E_{rep} . Ref.: [3]	106
F.1	Pseudopotencial para o átomo de Carbono para os orbitais l=0 e l=1, quando r_c vale 1,25 Bohr.	113
F.2	Pseudo-funções de onda para o Carbono	114

Lista de Tabelas

2.1	Citações em artigos DFT. Retirado de [17]	12
3.1	Dados estruturais e cristalográficos da fase ϵ do oxigênio molecular. O erro experimental está em parênteses. Ref.: [51]	35
3.2	Energias de formação de O_8 dentro de nanotubos. Na tabela, EF SIESTA é a energia de formação calculada no programa SIESTA e EF VASP se refere à mesma grandeza, porém avaliada nesse programa de onda planas. Número de átomos se refere ao número de átomos na célula de repetição. eV/nO_2 se refere à energia por molécula de O_2 . Δ se refere à diferença de energia entre o sistema com menor energia de formação e o sistema referenciado.	41
4.1	Distância entre camadas do modelo 2 de $AgSH$	56
4.2	Valores de gap para camadas do modelo 1.	60
4.3	Tamanho das ligações nos sistemas Ag_2X	64
4.4	Distância entre planos atômicos nos empilhamentos	67
4.5	Parâmetros de rede para Ag_2S e Ag_2Se	67
4.6	Gaps eletrônicos para os compostos Ag_2X	68

Sumário

I	Introdução	1
II	Metodologia	8
1	Introdução	9
2	Teoria do Funcional da Densidade	11
2.1	50 anos de Teoria do Funcional da Densidade	11
2.2	Teorema de Hohenberg-Kohn	13
2.3	Formalismo de busca com vínculos (constrained search)	15
2.4	Equações de Kohn-Sham	16
2.5	Funcionais de Troca-Correlação	16
2.6	Propriedades e limites da DFT	18
2.6.1	Orbitais de Kohn-Sham, autovalores e valores assintóticos	18
2.6.2	O <i>gap</i> de sólidos e a descontinuidade dos funcionais	19
2.7	Teoria do Funcional da Densidade baseado em Tight-binding	22
2.8	Implementações	24
III	Resultados	26
3	Estudo da formação de aglomerados de oxigênio (O_8) em cavidades nano- métricas	27
3.1	Confinamento em nanoestruturas de carbono e nitreto de boro	27
3.1.1	Cálculos de energia de formação	30
3.1.2	Encapsulamento em fulerenos	31
3.2	Propriedades das fases cristalinas do oxigênio molecular	33
3.2.1	Fase ϵ do oxigênio molecular	33
3.2.2	O_8 : propriedades do aglomerado molecular	35

3.3	Nanofios a partir do aglomerado O_8	38
3.4	Encapsulamento em nanotubos	40
3.5	Conclusões	46
4	Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de camadas finas de calcogênios de prata	47
4.1	Dicalcogênios de metais de transição: novos materiais bidimensionais	47
4.2	Síntese de nanomateriais baseados em prata e calcogênios	48
4.3	A monocamada AgSH	51
4.3.1	Configuração das monocamadas de AgSH	51
4.3.2	Propriedades eletrônicas das monocamadas	53
4.3.3	Propriedades estruturais das multicamadas de AgSH	54
4.3.4	Propriedades eletrônicas de multicamadas do AgSH	59
4.4	Propriedades e empilhamento de monocamadas de Ag_2X ($X=S,Se$)	63
4.4.1	Propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas de Ag_2X	64
4.4.2	Multicamadas Ag_2X ($X=S,Se$): propriedades estruturais e eletrônicas	65
4.5	Conclusões	70
5	Estudo de propriedades ferroelétricas a partir de deformação biaxial e modificações químicas em filmes finos de óxidos binários rocksalt	72
5.1	Propriedades ferroelétricas de filmes finos de óxidos binários	72
5.2	Propriedades estruturais e eletrônicas do óxido de Bário	75
5.3	Aplicação de deformação compressiva em filmes finos de BaO(001)	76
5.3.1	Modelos adotados	76
5.3.2	Propriedades estruturais e ferroelétricas	77
5.4	Modificação química de filmes finos de BaO(001)	81
5.5	Conclusões	84
IV	Conclusões e perspectivas	86
V	Apêndices	94
A	Aproximação de Born-Oppenheimer	95
B	Prova do Teorema de Hohenberg-Kohn	98
C	Equações de Kohn-Sham	100

D	Formalismo DFTB	103
D.1	Método estacionário da DFT	103
D.2	Método padrão e SCC-DFTB	106
E	Hamiltoniano do programa SIESTA	109
F	Pseudopotenciais	112
G	Dinâmica molecular	115
G.1	Termostato de Berendsen	115
G.2	Termostato de Nosé	117

Parte I

Introdução

O desenvolvimento tecnológico pode ocorrer de algumas maneiras, dentre elas o aperfeiçoamento dos dispositivos já conhecidos e a descoberta de novos materiais com propriedades superiores aos já existentes. Nosso estudo se insere no contexto da descoberta de novos materiais nanoestruturados, mais conhecidos como nanomateriais. O nanometro é uma subdivisão do metro, e corresponde a uma pequena parte, um bilhão de vezes menor que o metro. Para que o material seja nanométrico, pelo menos uma de suas dimensões deve ser dessa ordem de grandeza. Os nanomateriais já são realidade em alguns dispositivos eletrônicos como celulares, monitores com tela sensível ao toque, computadores, e essa lista não para de crescer.

Antes mesmo de se cunhar o termo nanomaterial, a síntese e caracterização dos fulerenos norteou o estudo desses novos compostos. Os fulerenos de carbono foram uma das últimas formas alotrópicas de carbono a serem descobertas. Na segunda metade da década dos anos 1980, Smalley, Kroto e Curl[1] realizaram experimentos de irradiação a laser de grafite e observaram a presença de um aglomerado de 60 átomos de carbono em espectros de massa. Eles reconheceram que esta nova molécula possuía a forma de uma bola de futebol, com 60 vértices e 32 faces, das quais 12 são pentágonos e 20 hexágonos, como ilustrado na figura 1a.

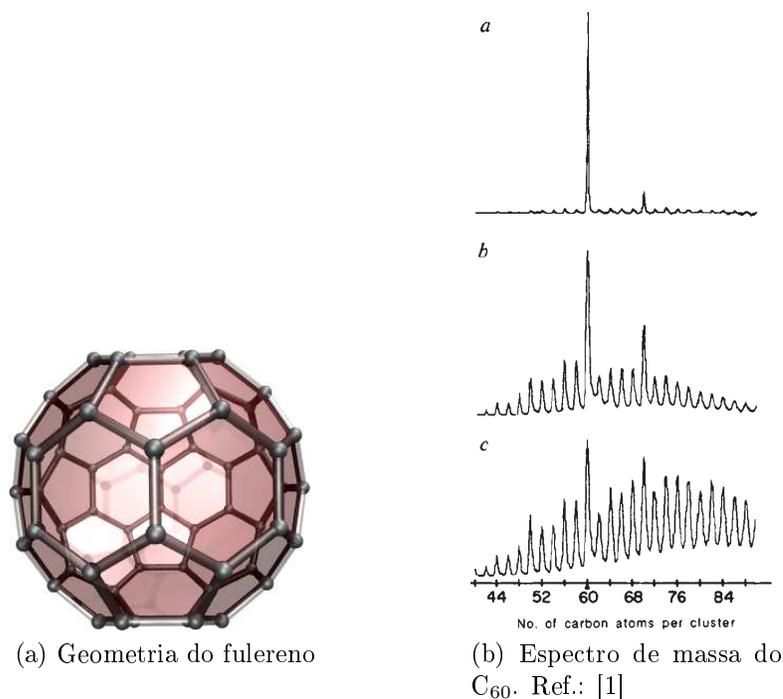


Figura 1: Detecção do fulereno C_{60}

Desde então muitos trabalhos foram realizados a fim de se entender as propriedades dessa molécula e novas formas de fulerenos foram descobertas e sintetizadas. O C_{60} pode

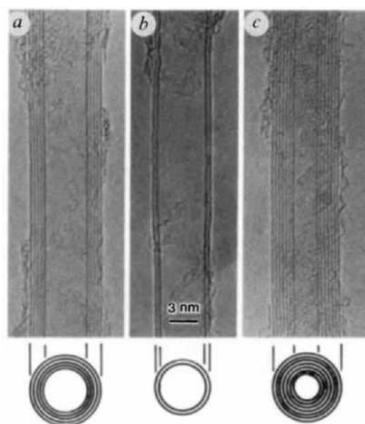


Figura 2: Nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Ref.: [7]

ser sintetizado na forma de cristal, assumindo uma simetria FCC para sua rede cristalina. Trabalhos com o preenchimento ou cobertura do C_{60} com metais e outras moléculas [2, 3, 4, 5, 6] mostram mudanças estruturais e eletrônicas, por exemplo.

Em meio à descoberta dos fulerenos, alguns pesquisadores levantaram hipóteses com relação à possibilidade de se obter experimentalmente fulerenos mais alongados. Em 1991, Iijima [7] reportou à comunidade científica a caracterização dos nanotubos de carbono (fig. 2). Esse importante trabalho abriu um grande ramo de pesquisa tanto para materiais de carbono, como para a nanotecnologia de maneira geral.

Os nanotubos de carbono apresentam várias características interessantes, seja do ponto de vista acadêmico ou tecnológico. Podem ser entendidos como um enrolamento de uma única folha de grafite, e podem se comportar como metais ou como semicondutores; nesse último caso com gaps de energia dependente do diâmetro. Suas propriedades mecânicas também surpreenderam devido a sua grande resistência às forças de tensão. Seu módulo de Young é avaliado em aproximadamente 1 TPa, para nanotubos de uma única camada. Outros materiais, como o aço, apresentam um valor cinco vezes menor para essa mesma propriedade.

Atualmente a produção de nanotubos já é considerada estratégica no ponto de vista tecnológico e várias iniciativas comerciais começaram a surgir. Algumas empresas já possuem produtos que contêm nanotubos, e a esperança é que nos próximos anos o material seja amplamente utilizado na indústria de eletrônicos. Um exemplo é o computador protótipo feito de nanotubos de carbono [8].

Um ponto que ainda não discutimos é que esses materiais (fulerenos e nanotubos) são ocos. Portanto, torna-se imperativo saber o que ocorre com eles caso seus interiores sejam preenchidos com algum composto conveniente. Diversos estudos já foram realizados e resultados surpreendentes foram obtidos. Um deles diz respeito ao preenchimento de nanotubos com água. Nesse experimento foi observado que as moléculas de água, quando inseridas

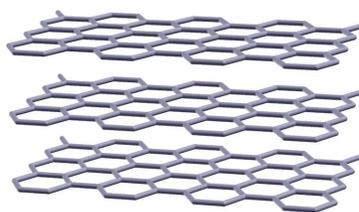


Figura 3: Camadas de grafeno formam o grafite.

em nanotubos de carbono muito estreitos, solidificavam-se em uma nova estrutura de gelo nunca observada antes[40]. Outros materiais como nanofios metálicos, moléculas alongadas e simples, como o hidrogênio, já foram o alvo de diversos estudos que mostram seus comportamentos diferenciados devido ao nanoconfinamento. Fullerenos de vários tamanhos também foram preenchidos com diversos materiais, destacando-se o recente estudo em que moléculas de C_{60} foram preenchidas com apenas uma molécula de água. Dado esse intrigante ramo de estudo, propomos a investigação do preenchimento de fullerenos e nanotubos com moléculas de oxigênio, um trabalho que resultou na predição de comportamentos peculiares para as moléculas de O_2 , como a formação de aglomerados e cadeias lineares[9].

Já discutimos propriedades de materiais 0D (fullerenos) e 1D (nanotubos), mas existem materiais bidimensionais nanométricos? A resposta é sim. Há poucos anos atrás, Geim e Novoselov[10] conseguiram caracterizar pela primeira vez um material composto por apenas uma única camada de átomos. Esse material é o grafeno (fig. 3). Ele é uma única camada de grafite, que nunca antes havia sido separado de sua forma de cristal 3D para um cristal 2D. Basicamente, eles conseguiram separar uma das camadas do grafite através da técnica de fita adesiva. Esta é colada ao grafite e, assim, ele pode ser esfoliado. O material grudado na fita pode ser transferido para algum substrato conveniente.

A partir daí o grafeno foi, e continua sendo, extremamente estudado, tanto pelo interesse acadêmico quanto pelo tecnológico. Com relação às propriedades mecânicas, o grafeno apresenta grande resistência e impermeabilidade a muitos materiais. Isso confere a ele uma característica de membrana muito interessante, e muitos estudos já mostraram o uso dessa propriedade. As propriedades eletrônicas do grafeno são tão interessantes quanto as mecânicas. Estudos teóricos de meados do século XX[11] mostraram que se um única folha de grafite fosse observada, ela seria um semicondutor de gap nulo. Mais ainda, os elétrons responsáveis por essas propriedades eletrônicas se comportariam como partículas sem massa, conhecidos como férmions de Dirac. Esses efeitos foram observados experimentalmente e serviram como base para a confirmação do isolamento da única folha de grafite.

Após essas descobertas, uma nova classe de materiais bidimensionais esfoliáveis (ou não) surgiu. Logo em seguida à caracterização do grafeno, um material isomorfológico a

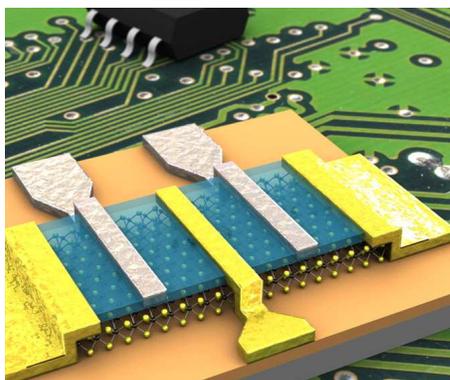


Figura 4: Representação artística de dispositivo elaborado com MoS₂. Ref.: [13]

ele, o h-BN também teve suas propriedades estudadas sistematicamente. O nitreto de boro hexagonal (h-BN, mas aqui referenciado apenas como nitreto de boro ou BN, na sigla em inglês) é uma substância utilizada há muitos anos pela indústria como lubrificante sólido e isolante elétrico (gaps em torno de 4 eV), entre outros [12]. Assim como o grafeno, o nitreto de boro apresenta uma rede hexagonal e possui formas alotrópicas como fulerenos, nanotubos e cristal bidimensional.

Outros materiais similares ao grafeno também têm sido sintetizados. Alguns deles são o siliceno, germaneno, estaneno, etc. Esses materiais possuem uma única camada de átomos simetria hexagonal e propriedades eletrônicas interessantes. Um dos problemas é que a síntese deles não é tão simples como a do grafeno. Muitas vezes se utilizam câmaras de vácuo para evitar a contaminação das amostras. Um outro material também monoelemental é o fosforeno. Ele apresenta uma bicamada atômica e é um grande candidato à produção de dispositivos eletrônicos.

Um outro grupo de materiais bidimensionais esfoliáveis são os dicalcogêneos de metais de transição, que possuem uma estrutura do tipo MX₂, sendo M um metal de transição (Mo, W, entre outros) e X um calcogênio (S, Se, Te, etc), numa espécie de camada tripla. Esses materiais inorgânicos apresentam propriedades eletrônicas e ópticas interessantes. O MoS₂ (fig. 4), por exemplo, apresenta gap variável de acordo com o número de camadas, e, no caso da monocamada, apresenta gap direto, o que é propício para propriedades ópticas.

Apesar do estudo dos dicalcogênios estar bem avançado, existem, ainda, alguns materiais que tiveram pouca atenção da comunidade científica. Propomos em nosso trabalho o estudo sistemático de camadas de (di)sulfeto e diseleneto de prata a respeito de suas propriedades básicas. Verificamos que existem trabalhos na literatura que demonstram a síntese de materiais do tipo AgX e Ag₂X (com X = S e Se), os quais pouco se sabe até o momento.

Relacionado ao estudo de materiais bidimensionais, situa-se o estudo de filmes

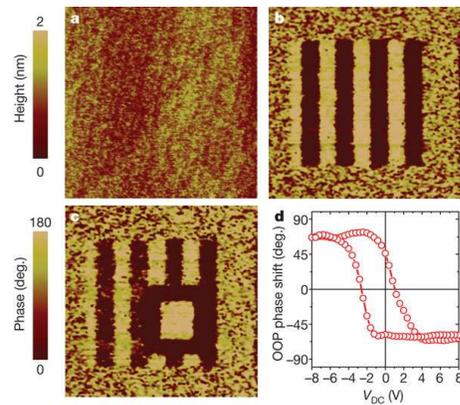


Figura 5: a) Imagem de AFM da superfície de BTO. b) e c) Aplicação de campos elétricos. d) Histerese ferroelétrica. Ref.: [14]

ultrafinos. Nesse caso, a diferença entre os dois ramos é que o material tem de ser crescido em condições de vácuo para que seja possível caracterizá-lo, assim como o siliceno. O mesmo não ocorre com os esfoliáveis, uma vez que essa técnica pode ser empregada em condições ambientes. Dentre os filmes ultrafinos destacam-se as perovskitas, por apresentarem propriedades ferroelétricas (fig. 5), isto é, possuem polarizações elétricas orientadas no espaço. Os materiais ferroelétricos possuem diferentes estados de polarização que são semelhantes aos magnéticos, e muitas dessas propriedades são observadas apenas na escala nanométrica. As perovskitas como o BaTiO_3 (BTO) ou SrTiO_3 (STO) são exemplos clássicos de materiais com polarização elétrica ajustável com um campo elétrico externo. Aparentemente, os óxidos binários (MO, M=metal) não apresentam propriedades ferroelétricas interessantes, porém um estudo[69] levanta um questionamento sobre a existência de estados ferroelétricos gerados pela aplicação de compressão no material. Nossa terceira proposta se situa nesse contexto, mas tentando entender se tal efeito ocorreria em filmes finos de óxido de bário.

Em condições de vácuo, esses materiais tendem a ser muito reativos devido às suas ligações pendentes na interface com o vácuo. A interação de moléculas simples, como água e oxigênio (em excesso), poderiam alterar as propriedades desse óxido e novas propriedades e/ou materiais poderiam surgir dessa interação. A modificação da superfície do óxido de bário com alguns radicais também é estudado.

Nessa tese, através de cálculos de primeiros princípios, percorremos uma pequena parte da vastidão de materiais disponíveis na natureza, e queremos demonstrar que a redução na dimensão dos materiais que muitas vezes nos circundam no dia-a-dia pode nos levar a uma enorme riqueza de fenômenos antes não observados e à descoberta de novos materiais que surgem apenas nessa pequena escala. O confinamento nanométrico tem sido o alvo de estudos por uma grande parte da comunidade científica envolvida na matéria condensada e assim será

por muito tempo. Como dizia o carismático professor norte-americano Richard Feynman em sua famosa palestra:

There's plenty of room at the bottom.

Parte II

Metodologia

Capítulo 1

Introdução

Um dos grandes problemas inerentes à Física da Matéria Condensada se situa na modelagem teórica de propriedades dos materiais. Através dela podemos ajudar experimentalistas a entender o que ocorre em seus laboratórios e, muitas vezes, realizar predições com posterior verificação em experimentos. O estudo de nanomateriais nos proporciona um dos momentos em que os modelos simulados se aproximam muito da realidade experimental. Materiais de baixa dimensionalidade, moléculas de dezenas de átomos e filmes ultrafinos podem ser simulados e ter suas propriedades exploradas para a aplicação em benefício da sociedade.

Os próximos capítulos têm o objetivo de mostrar a teoria utilizada nas simulações realizadas nesta tese. Para entender os formalismos a seguir, é necessário entender o porquê de desenvolver uma teoria como a DFT. Como expresso por Dirac, precisamos resolver o hamiltoniano eletrônico e toda a física dos materiais estará resolvida. Porém, existem mais detalhes por trás dessa afirmação que precisam ser explicados. Começamos, então, com o hamiltoniano total¹ de um sistema composto por núcleos e elétrons, que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (1.1)$$

Os dois primeiros termos são a energia cinética dos núcleos (T_n) e a energia cinética dos elétrons (T_e). Nos outros termos, temos as energias potenciais eletrostáticas entre elétrons (V_{ee}), núcleo-elétron (V_{ne}) e entre núcleos (V_{nn}). Precisamos resolver um hamiltoniano para M núcleos e N elétrons, porém devemos fazer uma primeira aproximação para facilitar a separação das contribuições eletrônicas das nucleares. A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite isso, levando em conta que o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o dos núcleos. Sabemos que a massa do elétron é aproximadamente 1800 vezes menor que

¹Analisamos apenas o caso não-relativístico.

a dos núcleos. Com esse fato, é razoável pensar que quando os núcleos se movem, a nuvem eletrônica é capaz de rapidamente se acomodar à nova posição nuclear. Assim, o termo de energia cinética T_n é praticamente nulo e será desconsiderado. Para uma descrição mais precisa, consulte o apêndice A na página 95. As contribuições nucleares, nessa aproximação, definem o potencial externo a que os elétrons estão submetidos, e o valor da energia total pode ser escrita como:

$$E_T = \langle \hat{H}_T \rangle = \langle \hat{H} + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \rangle = \langle \hat{H} \rangle + \langle \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \rangle = E + E_{nn}(\mathbf{R}) \quad (1.2)$$

Nessa expressão observamos que a energia devido à posição dos núcleos pode ser considerada uma constante, a cada conjunto \mathbf{R} de posições dos núcleos, e pode ser adicionada ao valor da energia total após os cálculos eletrônicos. Definimos assim o hamiltoniano H , que pode ser estabelecido da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (1.3)$$

Vemos que os núcleos definem um potencial externo que caracteriza o material a ser estudado, quer seja um cristal ou uma molécula, por exemplo.

Com esta simplificação, precisamos resolver o problema do hamiltoniano eletrônico que atua na função de onda de N elétrons:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.4)$$

Porém, se inspecionarmos com mais cuidado as propriedades dessa função, vemos que Ψ é uma função de $3N$ variáveis, sem considerar variáveis de spin. O método Hartree-Fock, por exemplo, ataca diretamente esse problema, assumindo para Ψ a forma de um determinante de Slater. Com isso, as interações de troca são tratadas de forma exata através de um potencial não-local. Além do elevado custo computacional envolvido nesse tratamento, a restrição a um determinante de Slater impede a descrição da correlação eletrônica.

Veremos nos próximos capítulos alguns métodos que tentam diminuir esse custo computacional envolvido no cálculo de materiais nanoestruturados, mas que, dentro de certos limites, descrevem corretamente suas propriedades e nos permite realizar interessantes predições.

Adotaremos a convenção de unidades atômicas: $a_0 = e = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

Capítulo 2

Teoria do Funcional da Densidade

2.1 50 anos de Teoria do Funcional da Densidade

No ano de 2014, comemoramos os 50 anos da publicação do trabalho de Hohenberg-Kohn[15] chamado "Inhomogenous Electron Gas" em que os pilares da Teoria do Funcional da Densidade (DFT em inglês) foram estabelecidos. Esse trabalho, seguido do trabalho de Kohn e Sham[16], foi fundamental para se desenvolver toda a área de modelagem teórica de materiais por primeiros princípios, incluindo a Física da Matéria Condensada e a Química Teórica. Para se quantificar os resultados advindos dessa frutífera metodologia, podemos analisar os dados fornecidos por Becke[17] (e referências internas) dos últimos 30 anos:

- Dos cinco físicos mais citados nos últimos 30 anos, dois trabalham ativamente com DFT (Perdew e Becke);
- Continuando a lista, dos próximos 31 físicos, 7 trabalham na área;
- Dos 18 artigos de "Física" citados mais de 5000 vezes, nesse mesmo período, 10 são artigos da teoria (ou intimamente relacionados à teoria);

Além disso, os artigos relacionados a teoria envolvida na DFT apresentam alto índice de citações, revelando grande interesse da comunidade no campo, como mostra a tabela 2.1 (com dados que vão até Janeiro de 2014).

Para finalizar essa rápida análise, a figura 2.1 mostra o número de trabalhos publicados em que a DFT foi utilizada ao longo dos anos. Nota-se o expressivo crescimento no número de publicações nos últimos 20 anos, acompanhando o rápido desenvolvimento da nanociência a partir do início da década de 1990.

Tabela 2.1: Citações em artigos DFT. Retirado de [17]

Artigo	Web of Science
Artigos sobre funcionais XC	
LYP	43123
B3PW91	42642
PBE	30575
B88	24766
Artigos sobre teoria	
KS	21670
HK	15222

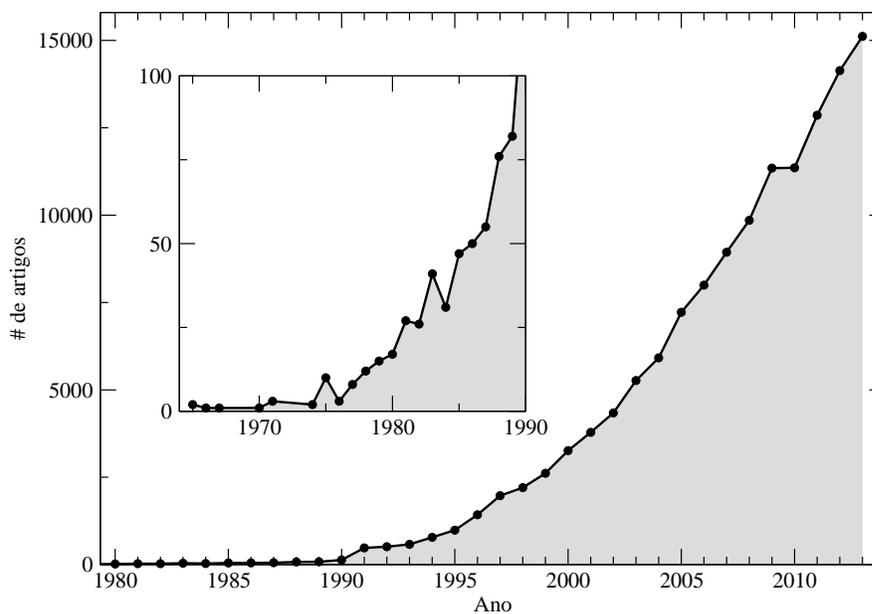


Figura 2.1: Número de publicações sobre DFT. Pesquisa realizada no "Web of Science" em 22/10/2014, com os termos "DFT" e "density functional theory". Resultados podem diferir devido à base de dados.

2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

No trabalho seminal de 1964, Hohenberg e Kohn[15] mostraram um dos teoremas mais abrangentes e importantes no estudos de materiais. O teorema de Hohenberg-Kohn nos mostra que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ de um sistema de N elétrons é a variável chave para se poder descrever as propriedades desse mesmo sistema.

Para se calcular a densidade eletrônica através da equação de Schrödinger, devemos primeiramente definir nosso potencial externo, V . Usualmente ele é dado pelas posições dos átomos no material estudado. Após definir o hamiltoniano com V , resolvemos a equação de Schrödinger que nos fornece a auto-função $\Psi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ do sistema, sendo que \mathbf{x}_i representa o conjunto de coordenadas de posição e de spin do elétron i . Com ela, podemos determinar a densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$. Podemos perceber, então, a ordem em que as grandezas são obtidas:

$$V(\mathbf{r}) \implies \Psi_0 \implies n_0$$

Isso significa dizer que a densidade é um funcional do potencial externo: $n_0 = n_0[V](\mathbf{r})$. Mas, e o contrário? Pode o potencial externo ser um funcional único da densidade eletrônica? A resposta é sim. Hohenberg e Kohn mostraram que o potencial externo pode ser determinado por ela, a menos de uma constante aditiva, e, mais ainda, que a densidade eletrônica é o caminho para a determinação de todas as grandezas físicas de um dado sistema de N elétrons.

$$n_0 \implies V(\mathbf{r})$$

O teorema de Hohenberg-Kohn pode ser enunciado da seguinte forma:

Teorema. *Em um dado sistema finito com N elétrons e interação entre partículas, existe uma correspondência um a um entre o potencial externo $V(\mathbf{r})$ e a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Em outras palavras, o potencial externo é funcional único da densidade do estado fundamental, $V[n_0](\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

A prova desse teorema é dada no Apêndice B. Aqui, focaremos em suas consequências.

Podemos, então, escrever $V[n_0](\mathbf{r})$, e, como os operadores de energia cinética e interação elétron-elétron são fixos, isso implica que todo o hamiltoniano também é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental. Através da equação de Schrödinger, podemos ver que todos os auto-estados do sistema se tornam funcionais da densidade, e não apenas as ocupadas no estado fundamental.

Chegamos então a surpreendente conclusão de que todas as propriedades de um sistema de N elétrons são, em princípio, determinadas inteiramente por sua densidade do estado fundamental.

Como corolário do teorema podemos estabelecer a energia total escrita como funcional da densidade $n(\mathbf{r})$:

$$E_{V_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle, \quad (2.1)$$

na qual $E[n]$ é associado a um potencial externo $V_0(\mathbf{r})$. Como consequência do princípio variacional, $E[n]$ possui a seguinte propriedade:

$$\begin{aligned} E_{V_0}[n] &> E_0 \quad \text{para } n(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r}), \\ E_{V_0}[n] &= E_0 \quad \text{para } n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

em que n_0 é a densidade do estado fundamental de V_0 . Isso significa que n_0 é a densidade na qual $E_{V_0}[n]$ é mínimo, e podemos encontrar uma densidade n_0 a partir de uma equação de Euler do tipo:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E_{V_0}[n] - \mu \left(\int d^3r' n(\mathbf{r}') - N \right) \right] = 0 \quad (2.2)$$

Aqui o multiplicador de Lagrange μ garante que o número total de elétrons N seja mantido fixo.

Sabemos também que o funcional E_{V_0} pode ser escrito como:

$$E_{V_0}[n] = F[n] + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_0(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

na qual $F[n]$ é um funcional *universal* para um sistema com N elétrons, dado que:

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle = T[n] + V_{ee}[n] \quad (2.4)$$

independe do potencial externo aplicado ao sistema. Substituindo essa equação em 2.2 obtemos:

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_0(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.5)$$

Dessa forma notamos que o teorema de Hohenberg-Kohn é uma mudança de paradigma no que concerne o problema de muitos corpos: a função de onda Ψ , uma função

de $3N$ variáveis, é trocada pela densidade do estado fundamental n_0 , uma função de apenas três variáveis (excetuando-se spin), como objeto fundamental a ser calculado. É claro que o teorema não ensina como resolver o problema nem diz qual seria a forma de $F[n]$, questão esta que será tratada na discussão que leva às equações de Kohn-Sham.

2.3 Formalismo de busca com vínculos (constrained search)

A formulação original da DFT por Hohenberg e Kohn apresenta algumas considerações formais. Por construção, o funcional da energia total, $E_{V_0}[n]$ é definido apenas para funções da densidade $n(\mathbf{r})$ que são densidades de estados fundamentais que pertencem a algum potencial V_0 . Por isso, são denominadas *v-representáveis*. Esse é um pré-requisito para a existência das equações 2.2 e 2.5. Grande parte dos problemas foi resolvido de forma bem elegante devido ao formalismo de *busca com vínculos* (*constrained search formalism*, em inglês) desenvolvido por Levy[18] e Lieb[19].

A ideia por trás desse formalismo reside no princípio variacional da mecânica quântica. A energia do estado fundamental E_0 advinda de um hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_{ee}$ para um número fixo N de partículas pode ser expressa da seguinte maneira:

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

No caso dos elétrons, isso significa que procuramos por todas as funções de onda antissimétricas até que o menor valor de $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ seja encontrado. Porém, podemos realizar essa busca em duas etapas:

$$E_0 = \min_n \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right\}. \quad (2.7)$$

Primeiramente, procura-se todas as funções de onda que geram a densidade n , e depois determina qual densidade apresenta o menor valor de energia. Essa densidade é, então, identificada como a densidade do estado fundamental n_0 .

Podemos identificar o termo entre chaves como sendo o funcional da densidade $E_{V_0}[n]$, em que a minimização é limitada às funções de onda que levam à densidade n . Assim, somos levados à definição do funcional universal $F[n]$:

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.8)$$

A vantagem desse método reside na maneira de se criar um procedimento construtivo para

a definição do funcional universal $F[n]$, garantindo o uso do funcional da energia total.

2.4 Equações de Kohn-Sham

Como foi visto, o teorema fundamental da DFT nos fornece a condição de existência dos funcionais da densidade eletrônica, mas não a forma de como implementá-los e os resolver. No ano seguinte, em 1965, Kohn e Sham publicaram um trabalho[16] cujo objetivo era apresentar uma proposta para atacar esse problema.

Essa proposta consiste em trocar o problema difícil de partículas interagentes pelo problema mais simples de partículas não interagentes sujeitas a um potencial efetivo. Nesse mapeamento a densidade eletrônica do sistema interagente de muitos corpos deve ser a mesma do sistema não-interagente, aqui também chamado de sistema KS.

O *ansatz* de Kohn-Sham se faz através de um funcional da densidade para a energia total na qual é feita uma manipulação adequada¹ de seus componentes e são obtidas equações diferenciais do tipo Schrödinger para cada um dos orbitais de Kohn-Sham φ_j :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}[n](\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Esses orbitais devem satisfazer a condição de representar a densidade eletrônica do estado fundamental, escrita pra o sistema auxiliar (fictício) como:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.10)$$

O potencial efetivo v_{eff} apresentado inclui todas as interações eletrônicas relevantes e campos externos. Um fato importante se dá através do cálculo da energia cinética, uma vez que existe uma maneira simples de computá-la para o sistema não-interagente. No sistema interagente não há uma forma explícita e simples de se obter tal grandeza.

Vemos que através das equações de Kohn-Sham possuímos um método explícito para se calcular a densidade eletrônica de um sistema de N elétrons e todas as suas propriedades.

2.5 Funcionais de Troca-Correlação

Vimos na equação 2.9 que o termo v_{eff} contém todas as interações pertinentes ao problema. Para ser mais explícito, ele é escrito como:

¹A obtenção das equações de Kohn-Sham se encontram no Apêndice C na página 100.

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

O primeiro termo é o potencial externo criado pelos núcleos, o segundo termo é o potencial de Hartree, que representa a interação coulombiana média, e o terceiro é o potencial de Troca-Correlação, na qual estão incluídas, em princípio, todas as interações não incluídas antes. Ele advém da energia de Troca-Correlação, definida da seguinte forma:

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (2.12)$$

A energia de Troca-Correlação é a menor porção da energia total de um sistema, porém é extremamente relevante no que concerne as ligações químicas. Por isso, devemos sempre buscar uma boa descrição desse funcional.

Até esse ponto podemos dizer que a Teoria do Funcional da Densidade é exata pois nenhuma aproximação para os elétrons foi feita². Mas existe uma forma exata para a energia de troca-correlação? Infelizmente, a resposta, até o momento, é não. A partir desse ponto devemos introduzir aproximações, muito boas em certos limites, para tratar da troca e correlação eletrônica.

Uma das aproximações mais usuais é a Aproximação da Densidade Local (LDA em inglês). Nela, considera-se que dentro de um material os elétrons poderiam se comportar como um gás de elétrons homogêneo. Cálculos de Monte Carlo avaliaram o comportamento de um gás de elétrons e as energias de troca e correlação dele foram ajustadas em função de sua densidade[20]. Essa aproximação pode parecer muito simplista, mas descreve bem uma variedade de sistemas como o grafeno, por exemplo.

Uma aproximação mais elaborada pode ser idealizada para tratar sistemas que apresentam maior grau de não-homogeneidade em suas densidades eletrônicas. A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA em inglês) foi desenvolvida para tratar desses problemas, e nela incluem-se a densidade $n(\mathbf{r})$ e o seu gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$. Um dos trunfos da GGA foi o funcional desenvolvido por Perdew, Becke e Erzenhof, mais conhecido por PBE[21]. Com essa aproximação poucos parâmetros são necessários e bons resultados são obtidos.

Apesar dos bons resultados obtidos com as aproximações anteriores, esses funcionais não apresentam resultados corretos para interações não locais, como as de van der Waals. Essa interação advém de oscilações instantâneas de dipolo dos materiais e apresenta comportamento assintótico proporcional a $\frac{1}{R^6}$, com R a distância entre moléculas, por exem-

²Na Aproximação de Born-Oppenheimer fizemos a aproximação de núcleos fixos. Na maioria dos casos, os efeitos de acoplamento entre núcleos e elétrons é desprezível.

plo. As energias se situam na casa das centenas de meV , que são bem fracas. Um funcional que tenta incluir esses efeitos e os anteriores foi desenvolvido por vários grupos[22, 23, 24] e implementado em diferentes programas utilizados.

Na sequência serão discutidas algumas propriedades obtidas com o auxílio da DFT e suas características, acertos e erros.

2.6 Propriedades e limites da DFT

2.6.1 Orbitais de Kohn-Sham, autovalores e valores assintóticos

No esquema de Kohn-Sham, a densidade eletrônica do estado fundamental é construída a partir dos N orbitais de mais baixa energia através do princípio de *Aufbau*. É importante mencionar que os orbitais de uma partícula φ_j apenas servem como ferramenta para a obtenção da densidade eletrônica. Se calculássemos o determinante de Slater (Ψ_{KS0}) com os orbitais de Kohn-Sham, ele não reproduziria as mesmas propriedades do estado fundamental real do sistema (Ψ_0).

Os autovalores de Kohn-Sham ε_j não possuem, a princípio, um significado físico. Mesmo assim, é necessário uma discussão a respeito da sua realidade. Existe uma importante exceção, a qual concerne o mais alto autovalor ocupado. Num sistema de N elétrons, ε_N é o negativo da energia de ionização (energia para remover um elétron) do sistema:

$$\varepsilon_N(N) = E(N) - E(N - 1) \equiv -I(N), \quad (2.13)$$

em que $E(N)$ e $E(N - 1)$ são as energias totais do estado fundamental dos sistemas com N e $N - 1$ elétrons, respectivamente. Esse fato pode ser encarado como a versão DFT do teorema de Koopmans, o qual estabelece que as energias de remoção de elétrons para o método de Hartree-Fock são correspondentes às energias calculadas por seus orbitais. No caso de metais, o mais alto autovalor ocupado se iguala ao potencial químico (é a energia de Fermi do sistema no caso de temperatura zero).

De maneira similar, o mais alto autovalor de Kohn-Sham para o sistema com $N + 1$ partículas é relacionado com a afinidade eletrônica (é a energia obtida ao trazer uma partícula do infinito para o sistema):

$$\varepsilon_{N+1}(N + 1) = E(N + 1) - E(N) \equiv -A(N). \quad (2.14)$$

Para um sistema neutro, com N elétrons e N cargas positivas (cargas nucleares), o comportamento assintótico do potencial externo e do potencial de Hartree quando $r \rightarrow \infty$,

apresenta a seguinte forma:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \longrightarrow -\frac{N}{r} \quad (2.15)$$

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \longrightarrow \frac{N}{r}. \quad (2.16)$$

Caso o elétron saia do sistema, deixando $N - 1$ elétrons, ele deve sentir um potencial positivo. O potencial de troca-correlação deve ser o responsável por tal efeito, e por essa razão, deve adotar o seguinte comportamento:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \longrightarrow -\frac{1}{r}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (2.17)$$

Resultados parecidos podem ser obtidos para superfícies, sendo que o caráter assintótico é dado pelo potencial das cargas imagem clássicas.

2.6.2 O *gap* de sólidos e a descontinuidade dos funcionais

Nesta subsecção, queremos mostrar um dos resultados falhos mais importantes da DFT: o erro no cálculo de gaps de energia. Podemos definir o *gap* como a diferença entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica³:

$$E_g(N) = I(N) - A(N). \quad (2.18)$$

Substituindo as equações 2.13 e 2.14 em $E_g(N)$, obteremos:

$$E_g(N) = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N). \quad (2.19)$$

Tem de se lembrar que os autovalores ε se referem aos mais alto ocupados autovalores de Kohn-Sham, com N e $N + 1$ elétrons.

Da mesma maneira, podemos definir o *gap* para o sistema de partículas não-interagentes, conhecido como o *gap* de Kohn-Sham:

$$E_{g,s}(N) = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N). \quad (2.20)$$

Diferentemente do *gap* tradicional, o *gap* de Kohn-Sham é a diferença entre o estado mais alto ocupado e o menor desocupado no mesmo sistema com N elétrons. Nós

³A notação $\varepsilon_A(B)$ significa a energia de um sistema de A elétrons quando este possui B elétrons presentes.

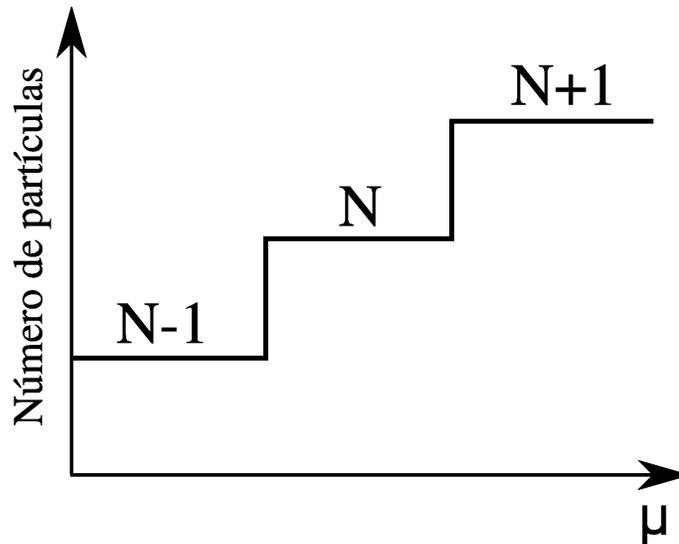


Figura 2.2: Ocupação em função do potencial químico como função tipo degrau.

podemos relacionar os dois gaps da seguinte maneira:

$$E_g = E_{g,s} + \Delta_{xc}. \quad (2.21)$$

Assim, Δ_{xc} é uma correção de muitos corpos para o gap de Kohn-Sham. Aplicando-se as relações anteriores, é possível escrever Δ_{xc} como:

$$\Delta_{xc} = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N). \quad (2.22)$$

Vamos considerar agora um sistema com N elétrons sujeito a um reservatório de partículas com potencial químico μ . Vamos considerar também que este sistema possui um gap entre o mais alto estado ocupado e o mais baixo desocupado, e que μ pode variar dentro dessa faixa de energia se submetido a um potencial externo.

Se alguma mudança é realizada no sistema e o primeiro estado desocupado se situar abaixo de μ , um elétron pode ser adicionado levando a uma mudança abrupta do número de elétrons de N para $N+1$. Então podemos pensar que μ pode ser descrito como uma função degrau com o número de partículas (figura 2.2).

Na equação de Euler 2.5 (e também para o caso não-interagente, equação C.6 no Apêndice C) vemos que o lado direito da equação (μ) muda descontinuamente com o número de partículas, mas também o lado das derivadas funcionais deve seguir o mesmo comportamento. Isso significa que as derivadas de $F[n]$ e $T_s[n]$ (energia cinética dos elétrons não-interagentes) devem ter comportamentos descontínuos para variações da densidade eletrônica quando o sistema ganha ou perde elétrons.

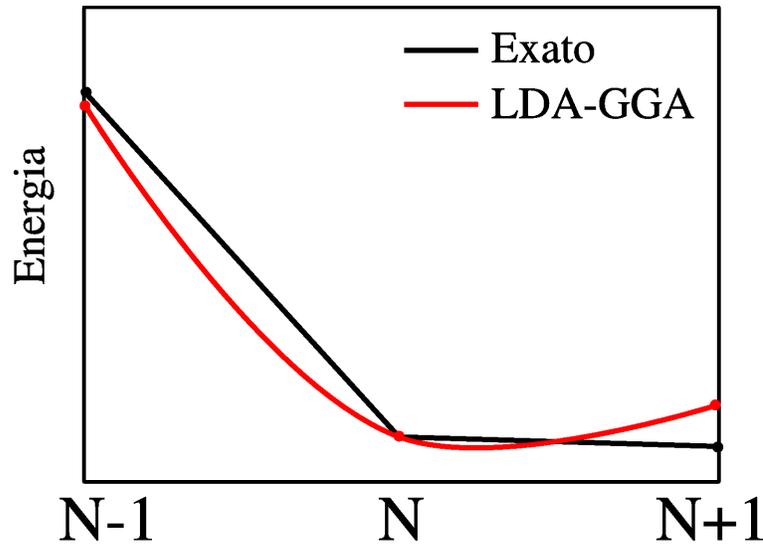


Figura 2.3: Energia em função da ocupação eletrônica. A linha preta representa o sistema exato, em que a ocupação é apenas por números inteiros de elétrons, com linhas retas conectando as ocupações. A linha vermelha é a energia de ocupação para funcionais do tipo LDA/GGA, em que a ocupação fracionária é permitida. Qualitativamente esperamos um mínimo de energia fora dos valores inteiros de elétrons.

É possível definir um ensemble para o cálculo da transição entre estados com N e $N + 1$ elétrons, por exemplo. O trabalho de Perdew[25] mostra que a energia total do estado fundamental é dado por $E(N + w) = (1 - w)E(N) + wE(N + 1)$, com w um número real situado no intervalo $0 < w < 1$. Mais claramente, a energia é um conjunto de linhas retas que se interceptam em valores inteiros de energia (figura 2.3).

O potencial de ionização e a afinidade eletrônica podem ser conectados a derivadas da densidade à direita e à esquerda das descontinuidades de N :

$$\begin{aligned} -A(N) &= E(N + 1) - E(N) = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N^+} = \left. \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^+}, \\ -I(N) &= E(N) - E(N - 1) = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N^-} = \left. \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^-}, \end{aligned}$$

em que $N^\pm = \lim_{\delta \rightarrow 0} N \pm \delta$. A última igualdade advém da definição de potencial químico ($\mu = \partial E / \partial N$) e da equação de Euler da DFT 2.5. Substituindo na equação 2.18, obtemos a equação da descontinuidade para o gap:

$$E_g(N) = \left. \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^+} - \left. \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^-}. \quad (2.23)$$

No funcional de energia total para o esquema de Kohn-Sham, apenas a energia

cinética T_s e a energia de troca-correlação apresentam descontinuidades. Então, podemos aplicar 2.23 no funcional de energia total e obter

$$E_g(N) = \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^+} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^-} + \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^+} - \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^-}. \quad (2.24)$$

Aplicando a mesma metodologia para um sistema não-interagente, essa última equação pode ser escrita como

$$E_{g,s}(N) = \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^+} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^-}. \quad (2.25)$$

E usando a equação 2.21, obteremos:

$$\Delta_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^+} - \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N^-}. \quad (2.26)$$

Podemos assim identificar a correção de muitos corpos ao gap de Kohn-Sham como a descontinuidade da derivada da energia de troca-correlação. Porém, nas aproximações realizadas com LDA e GGA, por exemplo, não possuímos funcionais descontínuos. Na figura 2.3, vemos o cálculo da energia em função da quantidade de elétrons. O mínimo de energia não se situa em quantidades inteiras de elétrons, possibilitando a ocupação fracionária de orbitais, o que leva a erros dos cálculos de gap.

Uma das maneiras de se evitar esse problema é melhorar as aproximações para o termo de troca-correlação. Recentemente, alguns potenciais híbridos com uma quantidade de energia de troca exata têm mostrado resultados bastantes promissores, como o HSE[26], mas a custo de se aumentar ordens de grandeza no tempo de cálculo. Aproximações de muitos corpos como GW e RPA são outros métodos de se corrigir os gaps e melhorar os resultados de maneira geral, mas eles são muito mais custosos de se utilizar.

2.7 Teoria do Funcional da Densidade baseado em Tight-binding

Um esquema elaborado por vários pesquisadores[27] tenta conciliar o uso de métodos de primeiros princípios (sem parâmetros ajustáveis) e modelos de Tight-Binding (muito dependente de parâmetros). Em poucas palavras, o método Tight-Binding se baseia na resolução da equação de Schrödinger com uma expansão da função de onda dos elétrons em uma base dada.

Os elementos de matriz do operador hamiltoniano são parametrizados de acordo com resultados experimentais ou advindos de cálculos de primeiros princípios. A grande

virtude desse método é que uma simples diagonalização de matrizes é uma tarefa muito simples para os computadores que usamos, e o custo computacional é mais baixo.

Um grande problema do Tight-Binding é a falta de transferibilidade, isto é, a capacidade que um conjunto de parâmetros tem para calcular propriedades de um material. Suponha que tenhamos os parâmetros para o cálculo de propriedades do diamante. Nele, o carbono possui hibridização do tipo sp^3 . Se usarmos esses parâmetros para o grafeno, estaremos cometendo um erro, pois a hibridização do grafeno é sp^2 e suas propriedades estruturais e eletrônicas são completamente diferentes do diamante.

A proposta da DFTB é utilizar os resultados da DFT para realizar a parametrização das interações dos pares atômicos, melhorando a transferibilidade e reduzindo a complexidade computacional da DFT.

Para se poder utilizar um método Tight Binding qualquer são necessários três requisitos:

1. Os elementos da matriz hamiltoniana devem possuir uma dependência funcional com a distância interatômica. No caso de estrutura de bandas, deve-se conhecer os elementos da matriz para valores discretos de distância.
2. Obter o valor da energia total e não somente das bandas de energia. Pode-se descrever a energia total como sendo $E = E_{bnd} + E_{rep}$, sendo E_{bnd} a energia de todos os estados eletrônicos ocupados e E_{rep} a energia de repulsão entre os pares atômicos.
3. O último requerimento é a possibilidade de se calcular as forças atômicas a partir da energia total.

Através de um método estacionário para a DFT, é possível desenvolver uma expansão de segunda ordem no funcional da energia total em que a densidade eletrônica do estado fundamental recebe contribuições de uma variação δn .

É possível mostrar que, ao se considerar tal efeito, o funcional da energia apresenta contribuições dos elétrons para os níveis eletrônicos e de transferência de cargas entre partes do sistema. A energia total do método DFTB com carga autoconsistente pode ser escrita como:

$$E_{SCC} = \sum_i^M \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep}. \quad (2.27)$$

O primeiro termo nos fornece as energias dos níveis eletrônicos, o segundo as contribuições de transferência de carga entre as partes do sistema e o terceiro fornece as interações de repulsão entre as partes do sistema. Como esse último termo é mais complicado de calcular devido ao

número de integrais, ele é tabelado para cada um dos pares atômicos que compoem o sistema. Nesse ponto, grande parte do custo computacional diminui pois apenas interpolações são necessárias. O ponto fraco é que uma boa parametrização deve ser realizada, caso contrário os resultados não estarão corretos.

Para maior detalhamento da teoria recomendamos a leitura do Apêndice D na página 103.

2.8 Implementações

As teorias da DFT foram implementadas nos programas SIESTA[28, 29] e VASP[30], e no programa DFTB+[31], o DFTB. Todos esses programas possuem características peculiares que lhes conferem grande versatilidade para a análise de resultados.

De maneira geral, o SIESTA e o VASP são capazes de calcular basicamente as mesmas propriedades, porém cada um possui uma implementação diferenciada da DFT. A filosofia do SIESTA é desenvolver programas com baixo custo computacional através de manipulações inteligentes do funcional da densidade e de como ele é implementado computacionalmente. Assim, podemos realizar cálculos com mais de 500 átomos com os computadores de hoje. É claro que cálculos maiores demandarão mais recursos e mais tempo computacional, mas para sistemas usuais com até 100 átomos é possível realizar cálculos bastante rápidos.

Uma outra propriedade do SIESTA é que a base de funções que representam os elétrons é composta por funções atômicas, que são localizadas, e ajudam a economizar memória e tempo computacional. Um grande problema é que não existe uma maneira de convergência sistemática para esse tipo base apenas com o aumento do número de funções que se usa.

O DFTB+ é bem similar ao SIESTA e apresenta o mesmo tipo de rotinas como otimização de estruturas, dinâmica molecular, cálculo de modos de vibração, bandas e densidade de estados. A diferença é que o tempo computacional é uma pequena fração do gasto pelo SIESTA. Assim, podemos facilmente calcular dinâmicas moleculares com centenas de átomos em computadores modestos.

Na contramão do SIESTA, o VASP possui funções com cálculos mais refinados e precisos. A função de base para os elétrons é composta por ondas planas, o que remove problemas de completude de base para cálculos de energia de formação, por exemplo. Ele também possui funções para cálculos híbridos com Hartree-Fock e outras aproximações que demandam muitos recursos computacionais. Funcionalidades tais que o SIESTA não possui.

Devido à complexidade de aproximações e manipulações, discutimos com mais detalhes a implementação do SIESTA no Apêndice E na página 109. Devido à necessidade de se diminuir o custo computacional, essa implementação da DFT faz uso de pseudopotenciais

de norma conservada. A aproximação do pseudopotencial nos diz que os elétrons de valência são os importantes no processo de ligação química e das propriedades básicas dos materiais. O Apêndice F na página 112 trata desse assunto.

Todos os programas possuem rotinas tradicionais de solução de equações diferenciais e equações seculares com diagonalização de matrizes, às quais serão omitidas devido ao escopo da tese. O método de relaxação de estrutura utilizado em todos os programas é o do Gradiente Conjugado.

Devido ao uso corrente de simulações de Dinâmica Molecular, dedicamos o Apêndice G na página 115 a esse assunto. Discutimos o formalismo de dois importantes termos-tatos: Berendsen e Nosè.

Parte III

Resultados

Capítulo 3

Estudo da formação de aglomerados de oxigênio (O_8) em cavidades nanométricas

Neste capítulo descrevemos e discutimos os resultados obtidos a respeito do confinamento de moléculas de oxigênio em nanocavidades de carbono e nitreto de boro. Na primeira parte estabelecemos o problema e a metodologia empregada e, na sequência empreendemos, um estudo sistemático sobre o confinamento de moléculas em fulerenos, descrevendo as propriedades estruturais e energéticas de aglomerados obtidos e relacionando-os com unidades O_8 características de fases cristalinas do oxigênio.

Na segunda parte, voltamos nossa atenção para a possibilidade de existência de cadeias lineares baseadas no aglomerado obtido anteriormente. Isso foi feito através do estudo do confinamento de moléculas de oxigênio em nanotubos de carbono e nitreto de boro, dentro dos quais verificamos, de fato, a auto-organização das moléculas. Em seguida, caracterizamos os sistemas obtidos através da determinação de suas propriedades eletrônicas. Começamos, então, pela descrição do encapsulamento em fulerenos.

3.1 Confinamento em nanoestruturas de carbono e nitreto de boro

Conforme dito anteriormente, os fulerenos apresentam tamanho bem diminuto. O fullereno C_{60} , por exemplo, possui um diâmetro da ordem de 7.0Å . Ao aumentarmos a quantidade de átomos de carbono, rapidamente aumentamos o diâmetro máximo dele, chegando a 8.1Å , 8.4Å , 8.7Å e 9.2Å para os fulerenos C_{82} , C_{84} , C_{92} (simetria T) e C_{100} (simetria C_S), respectivamente (figura 3.1). A possibilidade de estudar o comportamento de espécies aprisionadas em tais cavidades nanométricas foi um dos primeiros aspectos que chamou a atenção sobre

esses materiais.

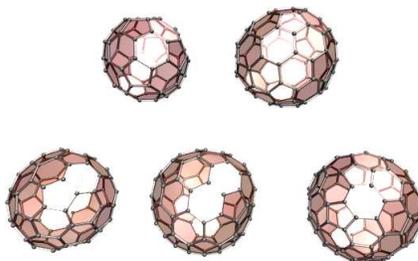


Figura 3.1: Fulerenos de carbono. Da esquerda para a direita, acima: C_{60} , C_{82} ; abaixo: C_{84} , C_{92} e C_{100} .

Estudos como a interação entre moléculas de HF no interior nanotubos de carbono[33] e efeitos de capilaridade [34] abrem o caminho para a intensa pesquisa consuzida nessa área. Foram investigados, por exemplo, a possibilidade de armazenamento de hidrogênio[35], armazenamento e transporte de fármacos, interações com DNA[36] e moléculas biológicas, inclusão de outras nanopartículas como C_{60} [37], aglomerados[2] e nanofios metálicos[38], etc.

Recentemente, um experimento conduzido por Kurotobi et al[39] mostrou como sintetizar um C_{60} contendo apenas uma molécula de água. Eles desenvolveram um método que consiste em realizar reações químicas capazes de fazer uma abertura no C_{60} por onde a molécula de H_2O penetra. Ao final, os radicais químicos que estabilizam a entrada são removidos, restaurando a forma original do C_{60} , que fica com a água em seu interior.

Do ponto de vista teórico vários cálculos já foram realizados a fim de se demonstrar a possibilidade de uso de fulerenos para o armazenamento de moléculas de H_2 . Dentre eles, o estudo conduzido pelo grupo de Yakobson[35] realizou cálculos DFT , e eles mostraram que seria possível armazenar até 58 moléculas de H_2 dentro de um fullereno C_{60} . A partir desse ponto o fullereno não é capaz de armazenar mais moléculas e se rompe.

Outro experimento interessante foi desenvolvido por Kolesnikov e colegas[40], em

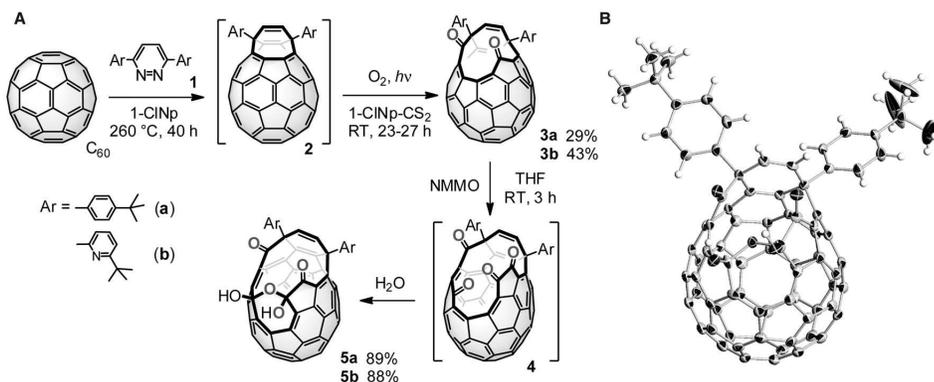


Figura 3.2: Preenchimento do fullereno com uma molécula de água. Ref.: [39]

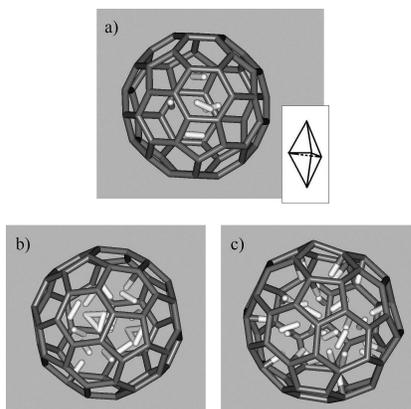


Figura 3.3: Preenchimento de fulereno com moléculas de H_2 . No quadro superior vemos que as moléculas de H_2 ficam dispostas em forma de um tetraedro. Ref.: [35]

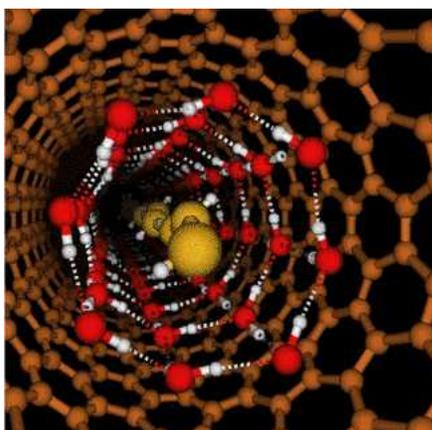


Figura 3.4: Preenchimento de nanotubos de carbono com moléculas de água. As cores servem para diferenciar as moléculas do interior do tubo. Ref.: [40]

que nanotubos de carbono estreitos foram preenchidos com moléculas de água. Eles utilizaram a difração de neutrons e simulações com dinâmica molecular para determinar como as moléculas ficaram distribuídas no interior do tubo. Os resultados indicaram que elas estavam dispostas de maneira concêntrica ao tubo e também com moléculas formando uma linha no eixo central, conforme a figura 3.4. Esse tipo de fenomenologia é muito interessante e revela que as interações químicas usuais dos materiais podem ser diferentes caso as moléculas estejam confinadas.

Com estes exemplos podemos verificar que existe um rico campo de pesquisa no encapsulamento de nanoestruturas que nos motiva a desenvolver um estudo acerca do preenchimento de nanomateriais com outras moléculas. Descrevemos aqui o caso de moléculas de oxigênio que, mostraremos, é capaz de gerar uma fenomenologia bastante rica.

Detalhes técnicos

Realizamos cálculos de primeiros princípios através da Teoria do Funcional da Densidade[15, 16] (do inglês Density Functional Theory, DFT). Os cálculos foram realizados com o programa SIESTA[28, 29] que utiliza a DFT com pseudopotenciais de norma conservada[41, 42] e bases localizadas dupla- ζ . Essa base é composta por funções pseudo atômicas de alcance finito. Incluímos, ainda, orbitais de polarização (chamada de base DZP). Para o funcional de troca e correlação, adotamos o funcional recém introduzido (DFT-vdW) de van der Waals autoconsistente[22, 23] para que as geometrias fossem bem descritas. Obtivemos resultados qualitativamente idênticos com o funcional GGA (versão PBE)[21].

Em todos os cálculos foi adotado o valor de, no mínimo, 200 Ry para a malha de integração no espaço real. Cálculos com moléculas foram realizados apenas com o ponto Γ . No caso de sistemas periódicos, o esquema de Monkhorst-Pack[43] para a escolha dos pontos da rede recíproca foi utilizado e o número deles sempre foi convergido até que a energia total não variasse mais que 1 meV . Nos cálculos de otimização de estruturas a tolerância para a força máxima foi de 0.02 $eV/\text{\AA}$. O espaço de vácuo para dimensões finitas foi de 10 \AA ou maior.

Para dinâmicas moleculares o esquema de banho térmico proposto por Nosé[44] foi o adotado. O passo de integração de tempo foi de 1 fs .

A fim de sanar eventuais dúvidas acerca do erro de superposição de bases também realizamos cálculos com o programa de ondas planas VASP[30]. Utilizamos uma base de 1000 eV (73 Ry) e um espaço de 15 \AA de vácuo para as dimensões finitas de materiais 0D e 1D. O funcional de troca-correlação empregado foi o mesmo do SIESTA, implementado por Klimeš[24]. Os demais parâmetros de convergência foram os mesmos.

Os cálculos de dinâmica molecular muito longos foram calculados com o programa DFTB+[31], sob o formalismo DFTB[27], em que empregou-se o termostato de Berendsen[45]. Nesse cálculo utilizamos apenas o ponto Γ do espaço recíproco mas uma célula de repetição mais longa. A constante de acoplamento utilizada foi de 50.0 fs com o passo de integração de 1 fs .

3.1.1 Cálculos de energia de formação

Os cálculos de energia de formação foram definidos como a energia total do sistema otimizado menos a energia total das partes que os constituem (também otimizadas):

$$E_{\text{formação}} = E_{\text{nano}+nO_2} - E_{\text{nano}} - nE_{O_2}. \quad (3.1)$$

O primeiro termo ao lado direito da igualdade representa a energia do cálculo completo do sistema nanoestruturado com as moléculas de oxigênio que o preenchem, o segundo termo é a energia total do sistema encapsulador e o terceiro termo é a energia total das n moléculas de oxigênio que compõem esse sistema. Essa definição traz dificuldades no caso de bases localizadas, como as usadas no programa SIESTA. A razão é que cada termo do lado direito é calculado com uma base diferente se nenhuma correção for feita, um erro conhecido por "basis set superposition error (BSSE)". Por isso, preferimos apresentar as energias de formação calculadas por 3.1 obtidas no esquema de ondas planas implementado no programa VASP.

3.1.2 Encapsulamento em fulerenos

Para entender como se ocorre o encapsulamento de moléculas de oxigênio em nanoestruturas começamos nosso estudo com o encapsulamento de moléculas de O_2 por fulerenos de carbono. Calculamos a energia de formação para quatro modelos de fulerenos: C_{82} , C_{84} , C_{92} e C_{100} . Estes foram utilizados devido ao diâmetro, pois o fulereno C_{60} seria muito pequeno para permitir o estudo com múltiplas moléculas. Incluímos os resultados do programa SIESTA para ilustrar o desvio nos cálculos de energia de formação causado pelo uso de bases localizadas, como mencionado acima.

Na figura 3.5 representamos as energias de formação para o preenchimento dos fulerenos com um número variável de moléculas. Constatamos que o fulereno C_{92} apresentou um mínimo de energia para a inclusão de 4 moléculas de oxigênio. A diferença na energia de formação em relação à presença de 3 moléculas é de 0,14 eV, conforme os cálculos efetivados no VASP. Esse valor passa a ser 0,45 eV no cálculo de bases localizadas, evidenciando a necessidade de correção BSSE. No caso do fulereno C_{100} , obtivemos a energia de formação para 4 moléculas 0,64 eV menor do que no caso para 3 moléculas, com o uso do VASP. Para os fulerenos menores (C_{82} e C_{84}) vemos que a inclusão de apenas três moléculas é mais favorável que as quatro.

Observamos também que as 4 moléculas de oxigênio estruturaram-se numa forma quase cúbica, comportando-se como um aglomerado molecular. Essa estrutura é a que apresenta o referido mínimo de energia, e gostaríamos de saber se ela poderia formar-se espontaneamente, ou se seria apenas um mínimo local de nossa otimização de estruturas. Assim, realizamos um cálculo de dinâmica molecular em que a estrutura inicial era conjunto $C_{92}+4O_2$, e com a configuração inicial das moléculas de O_2 aleatoriamente distribuídas dentro do fulereno. Com temperatura de 350 K , exibimos as configurações inicial e final da dinâmica em $t=26$ ps na figura 3.5. Notamos que espontaneamente as moléculas de oxigênio se organizam na forma do aglomerado mostrado após 13 ps, ficando estável até o fim da simulação.

Um modelo que pode explicar esse fenômeno advém da competição entre ligações

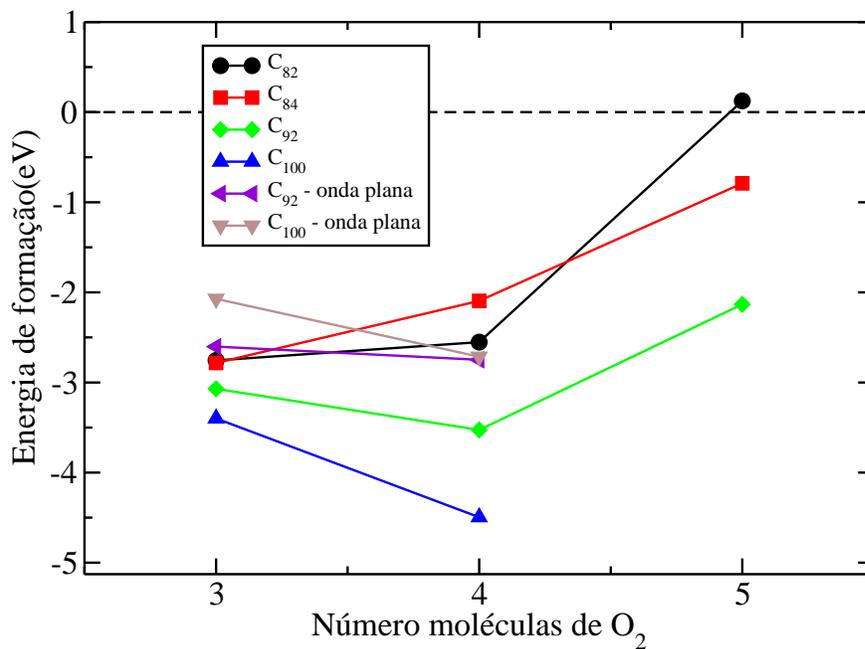


Figura 3.5: Energias de formação do sistema fulereno/moléculas de oxigênio.

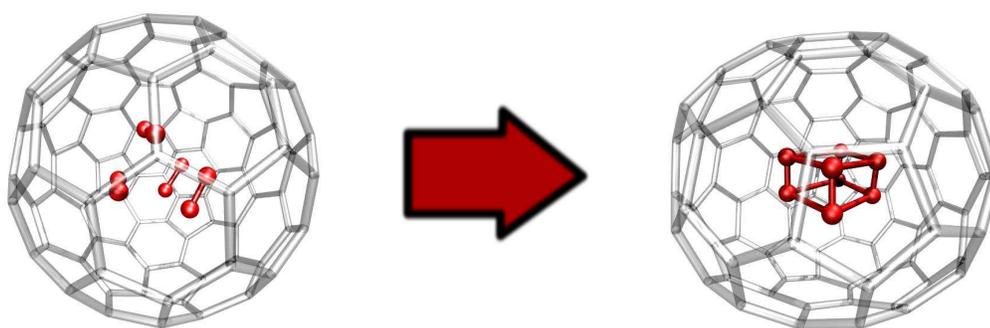


Figura 3.6: Dinâmica molecular do sistema $C_{92}+O_8$. Configuração inicial (esq) e configuração em $t = 26$ ps (dir).

intermoleculares e o termo de entropia da energia livre. Ao limitarmos o volume a dimensões nanométricas, o primeiro termo (U) pode superar o último ($-TS$), e conformações mais ordenadas podem emergir em condições ambientes.

Mais ainda: ao observarmos a estrutura desse aglomerado de quatro moléculas de oxigênio, percebemos que a estrutura era conhecida. Conforme veremos a seguir, trata-se da manifestação do constituinte básico de uma fase cristalina de oxigênio somente obtida a altas pressões.

3.2 Propriedades das fases cristalinas do oxigênio molecular

São conhecidas seis fases cristalinas diferentes para o oxigênio molecular. As fases α , β e γ (Figuras: 3.7a a 3.7c) existem em pressão ambiente e temperaturas baixas, enquanto as fases δ , ϵ e ζ são típicas de pressões mais altas. A uma pressão de 5.4 *GPa* e a uma temperatura de 295 K, o oxigênio se solidifica na fase β . Aumentando-se a pressão para 9.6 *GPa* ele se transforma para a fase δ “laranja” (figura 3.7d).

Um novo aumento na pressão leva à transição de fase ϵ “vermelha”, com pressões superiores a 10 *GPa*. Recentemente, descobriu-se que a uma pressão maior que 20 *GPa*, a fase ϵ sofre uma transição magnética[47]. Devido a esse fato, um novo diagrama de fases foi estabelecido. A última transição de fase conhecida até o momento ocorre a 96 *GPa*, chamada fase ζ , e nela o oxigênio se torna metálico[48, 49]. A figura 3.8 apresenta o diagrama de fases para os cristais mencionados.

Neste trabalho trataremos da fase ϵ do oxigênio cristalino, que será detalhada a seguir.

3.2.1 Fase ϵ do oxigênio molecular

Durante alguns anos a fase ϵ do oxigênio cristalino esteve em debate devido a suas propriedades estruturais. Em 2006, quase simultaneamente, dois grupos experimentais reportaram corretamente a caracterização da fase cristalina do oxigênio ϵ [50, 51]. Através de diversos experimentos como espectroscopias Raman e infravermelho, difração de raios-X com células de diamante a altas pressões e baixas temperaturas, as propriedades estruturais foram identificadas. Podemos resumir esses dados na tabela 3.1. A fim de se compreender melhor, vemos na figura 3.9 as diversas vistas da fase cristalina ϵ .

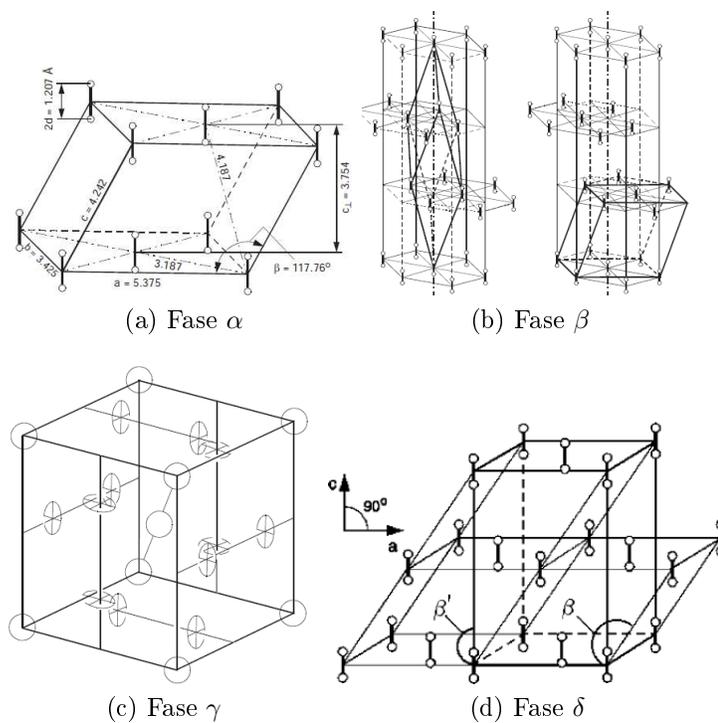


Figura 3.7: Fases cristalinas do oxigênio. Ref.: [46]

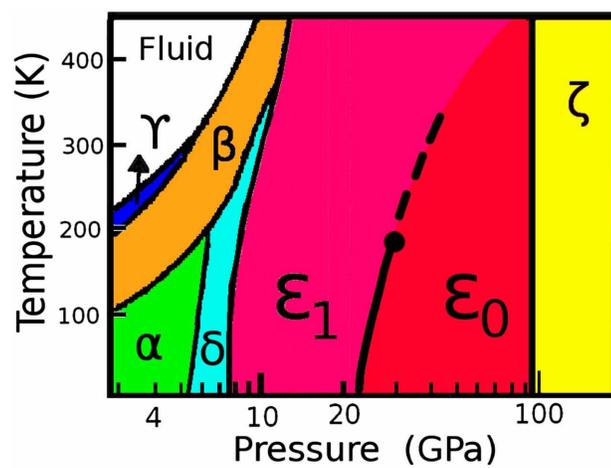


Figura 3.8: Diagrama das fases do oxigênio molecular. Ref.: [47]

Tabela 3.1: Dados estruturais e cristalográficos da fase ϵ do oxigênio molecular. O erro experimental está em parênteses. Ref.: [51]

Célula unitária da fase ϵ	
Pressão (<i>GPa</i>)	17.5
Grupo de espaço	C2/m
a (Å)	7.760(10)
b (Å)	5.510(3)
c (Å)	3.656(8)
β ($^\circ$)	116.5(1)

Quanto às propriedades eletrônicas desse cristal, podemos ver na figura 3.10 a densidade de estados total (DOS) que mostra o gap de aproximadamente 0.75 eV, calculada através do método da DFT com funcional van der Waals auto consistente. A energia de Fermi é deslocada tal que seu valor seja nulo.

Outro fato muito interessante a respeito dessa fase é que o momento magnético total é nulo. É sabido que o estado fundamental da molécula de O_2 é um tripleto. Em fases sólidas, o oxigênio possui caráter antiferromagnético, porém com domínios magnéticos opostos, justificando também o momento total nulo. Porém, para essa fase do oxigênio, foi observado que cada molécula já contribui com momento nulo. Alguns estudos mostram que na realidade ocorre uma estabilização química entre vizinhos que formam um romboedro com 4 moléculas de oxigênio [52, 53, 54]. Essa estabilização rearranja as configurações dos orbitais das moléculas de oxigênio de tal maneira que ele se comporta como se fosse um sistema de camadas preenchidas. Dessa maneira os spins ficam equilibrados e o aglomerado apresenta momento total nulo.

Um trabalho recentemente desenvolvido por Crespo et al [47] questionou se realmente as propriedades eletrônicas da fase ϵ estariam corretas. Eles conseguiram obter experimentalmente evidências que suportam o fato de que a fase ϵ seria na verdade duas fases isomórficas, como mostrado na figura 3.8 (ϵ_1 e ϵ_0), uma delas ainda com momentos individuais nulos (ϵ_1) e a outra com um arranjo antiferromagnético.

3.2.2 O_8 : propriedades do aglomerado molecular

Vimos que moléculas de oxigênio podem se organizar em estruturas em forma de aglomerado na fase ϵ . Estudos [53, 54] sobre a estabilidade do aglomerado foram realizados utilizando-se de técnicas muito precisas de química quântica, e assim, determinando a origem da estabilidade do O_8 . Eles argumentam que cálculos anteriores [52, 48], que não utilizavam correções de van der Waals, não obtiveram um resposta definitiva a respeito do problema. Eles levaram em

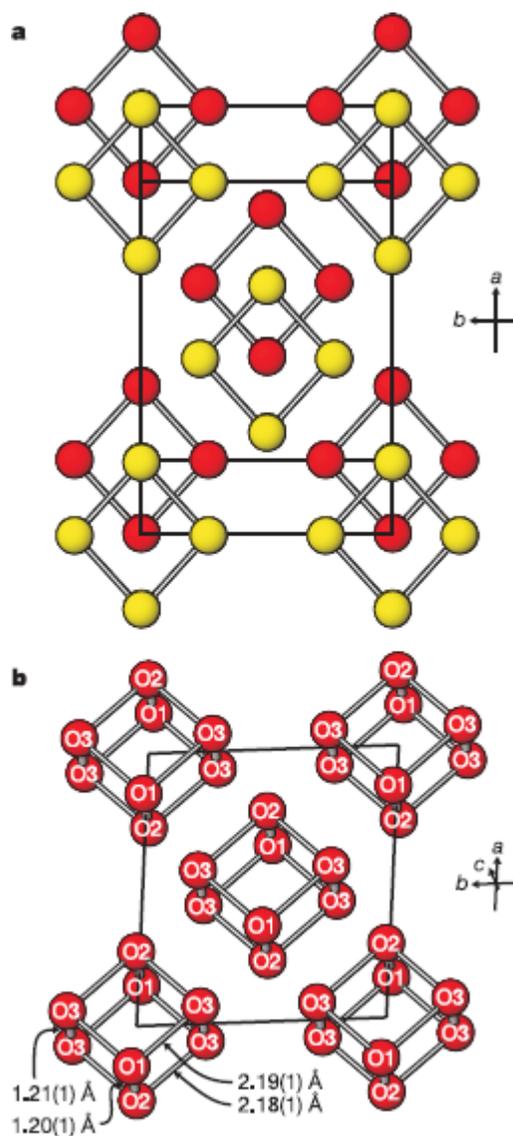


Figura 3.9: Vistas do cristal da fase ϵ : a) Plano ab . Em amarelo está o plano superior, e vermelho o inferior. b) Vista oblíqua de uma camada do material. O números indicam o tamanho das ligações químicas. Retirado de [51].

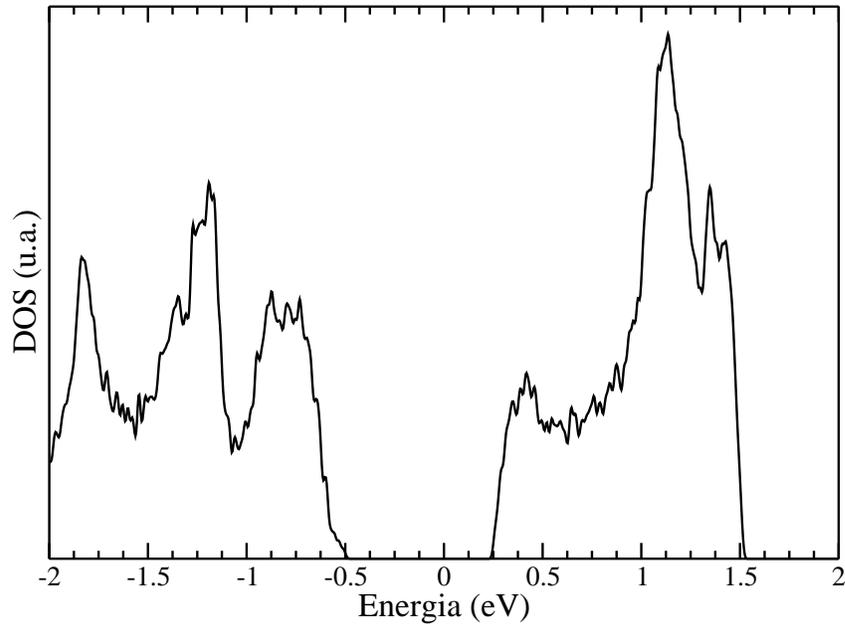


Figura 3.10: Densidade de estados totais para a fase ϵ do oxigênio

consideração interações de muitos corpos e calcularam energias de formação do aglomerado para diferentes configurações de spin. Como conclusões desses trabalhos podemos dizer que o aglomerado é uma estrutura estável¹ através de interações de van der Waals e interações de troca, o estado fundamental possui spin total nulo e a utilização de métodos pouco sofisticados podem levar ao cálculo equivocado de energias.

Uma maneira simples de se entender a estabilização das ligações entre as moléculas de O_2 está esquematizado na figura 3.11. Nela, vemos que oito orbitais das moléculas de O_2 se rearranjam de maneira a gerar quatro orbitais moleculares com camadas fechadas para o O_8 .

Realizamos cálculos de otimização para o aglomerado O_8 . O tamanho da ligação O-O obtida foi de 1.24 \AA e da ligação O_2-O_2 foi de 2.18 \AA , em acordo com experimentos (ver figura 3.9). Calculamos também a energia de formação, sendo obtido -0.141 eV (-35 meV/molécula) para ondas planas e -1.121 eV ($-280 \text{ meV/molécula}$) para as bases localizadas. Também verificamos que o momento magnético total se anula, conforme dito anteriormente.

¹A estabilidade aqui discutida se refere à energia de ligação ser negativa e não da existência do material em condições ambientes, por exemplo.

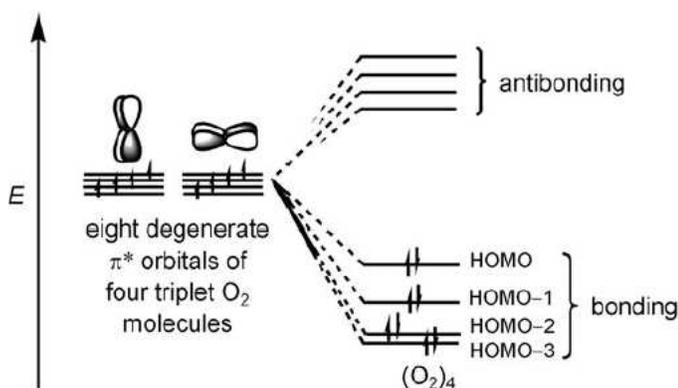


Figura 3.11: Estabilização do aglomerado O_8 . Ref.: [52]

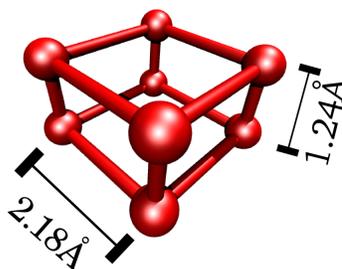


Figura 3.12: Aglomerado O_8 otimizado

3.3 Nanofios a partir do aglomerado O_8

Uma vez verificada a auto-organização do O_8 dentro de fulerenos, passamos ao estudo desse sistema na forma de cadeia unidimensional. Seria possível observar um resultado semelhante para nanotubos? Consideramos importante entender as propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de oxigênio antes de considerar a interação com nanotubos. Vale ressaltar que tais estruturas unidimensionais não existem a $T \neq 0$ e na ausência de confinamento. Realizamos esse estudo para comparar com o caso encapsulado para o qual pode haver a formação dos aglomerados, e que será abordado em seguida.

Para investigar esse problema, consideramos três modelos para o possível nanofio de oxigênio. O primeiro consiste em uma repetição periódica de dois pares de moléculas dispostas em planos paralelos² (figura 3.13, quadro (a) acima), e o segundo representa uma repetição periódica do aglomerado O_8 (figura 3.13, quadro (a) abaixo). Uma outra maneira de se orientar as moléculas de O_2 na forma de nanofios é mostrado na figura 3.14, com os aglomerados girados de 90° em relação ao modelo anterior.

Observamos, após o relaxamento de estruturas, que a distância entre as moléculas

²Tal modelo é construído de maneira que as condições de contorno do problema induzam à essa periodicidade. No caso, a célula de repetição possui duas moléculas de O_2 e a periodicidade define a distância entre as moléculas imagem.

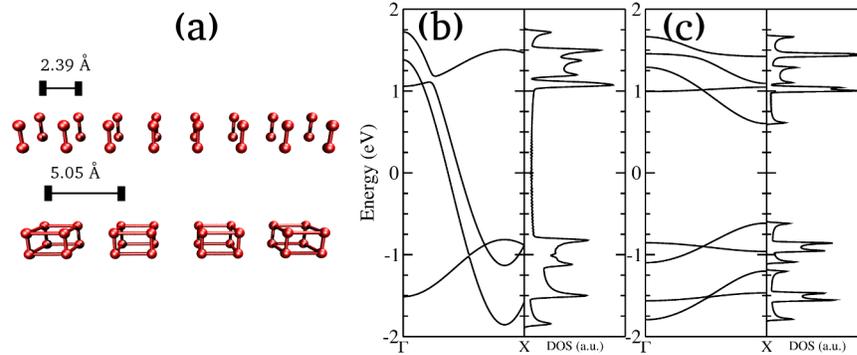


Figura 3.13: Nanofios de oxigênio. (a) Modelo de moléculas paralelas (acima) e modelos de aglomerados (abaixo). A periodicidade (em \AA) de cada sistema está indicada. Estrutura de bandas para o modelo de moléculas paralelas (b) e de aglomerados (c).

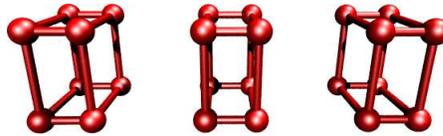


Figura 3.14: Nanofio a partir do aglomerado O_8 com estrutura girada de 90° .

igualmente espaçadas é de 2.39 \AA . No modelo de aglomerado, a periodicidade resultante foi 5.05 \AA , sendo 2.16 \AA a distância entre moléculas de O_2 em uma unidade de O_8 e 2.89 \AA entre aglomerados³. É possível notar que o valor de 2.89 \AA é muito próximo ao que se obtém na fase ϵ cristalina do oxigênio (2.83 \AA). Nos quadros (b) e (c) da figura 3.13 vemos as respectivas estruturas de bandas desses sistemas. Na estrutura de moléculas paralelas, o sistema apresenta comportamento metálico enquanto o nanofio de aglomerados apresenta um gap de 1.2 eV .

Podemos entender essas mudanças de comportamento estruturais e eletrônicas a partir de uma dimerização, uma vez que ao dobrar o número de moléculas por unidade, vemos que a periodicidade quase dobra ($5.05 \text{ \AA}/2.39 \text{ \AA} = 2.11$) e a abertura de gap ocorre. O processo é acompanhado de uma diminuição de 60 meV (calculada no VASP) na energia total por molécula do nanofio de O_8 .

No terceiro modelo, obtivemos uma periodicidade de 3.99 \AA e uma distância interaglomerado de 2.74 \AA . Esse nanofio apresenta um gap de 1.0 eV e bandas pouco dispersivas. Energeticamente, essa estrutura é ligeiramente mais estável que o nanofio de aglomerados O_8 por 20 meV (VASP).

Agora que compreendemos as propriedades de algumas estruturas de oxigênio, podemos estudar a interação de moléculas de O_2 com nanotubos de carbono e nitreto de

³Referimo-nos a resultados de otimização obtidas com o SIESTA. Com o VASP, os resultados concordam com esses dentro de 2%. Doravante, mencionaremos resultados do VASP apenas para cálculos de energia.

boro.

3.4 Encapsulamento em nanotubos

No estudo de encapsulamento em nanotubos, consideramos dois casos, o primeiro referente ao nanotubo de carbono (6,6) e o outro com o nanotubo de nitreto de boro (6,6). Essa escolha leva a um valor de diâmetro da ordem daquele dos fulerenos C_{92} e C_{100} (8,3 Å para o nanotubo de carbono).

Para minimizar problemas de comensurabilidade, consideramos duas unidades de nanotubos de carbono ou nitreto de boro (na direção armchair) o que resulta em parâmetros de rede entre 4.9-5.0 Å, comparável ao obtido para o nanofio. Assim, podemos considerar que, dentro de um erro de até 3%, nossas estruturas são comensuráveis⁴. Apresentamos algumas das estruturas otimizadas que ilustram os diversos modelos na figura 3.15.

Obtivemos valores das energias de formação do aglomerado O_8 dentro desses nanotubos (tabela 3.2) e novamente observamos a discrepância nas energias entre cálculos SIESTA e VASP. Apesar dos valores de energia serem diferentes, as tendências são as mesmas e as geometrias finais de cada cálculo são muito próximas. Vemos que a configuração mais estável corresponde àquela da fig. 3.15a, que corresponde à existência dos aglomerados O_8 dispostos conforme mostra a figura. O modelo com aglomerados girados mostrados em 3.15c possuem energia de formação maior por 0,396 eV. O modelo de moléculas igualmente espaçadas é apenas ligeiramente menos estável, ficando com energia de formação 10 meV mais alta. A título de comparação, também realizamos cálculos com o mesmo nanotubo (6,6), porém com o nitreto de boro ao invés de carbono. Observamos também que tal material é menos favorável à formação do aglomerado O_8 que o nanotubo de carbono.

Apenas um cálculo de otimização de estrutura não é capaz de assegurar a estabilidade do sistema, pois precisamos da perturbação térmica (termo TS) a fim de observarmos tal efeito. Assim, realizamos dinâmicas moleculares a 300 K com o programa SIESTA com apenas duas repetições do sistema O_8 +CNT(6,6) (112 átomos). Começamos com a geometria otimizada e observamos que ela se manteve estável durante todo o tempo de simulação, um total de 8 ps. A fig. 3.16 mostra a geometria no instante final.

A fim de verificar uma possível auto-organização do nanofio dentro do nanotubo de carbono lançamos mão de um outro método de cálculo, muito semelhante ao DFT. O método do Tight Binding baseado na DFT (DFTB em inglês) foi empregado pois necessitávamos de

⁴Para nanotubos zigzag a comensurabilidade é diferente. Para se ter o mesmo erro de 3% na comensurabilidade são necessárias 6 repetições do tubo e 5 do aglomerado. Facilmente obtemos células a partir de 300 átomos, o que justifica nosso estudo com quiralidades armchair.

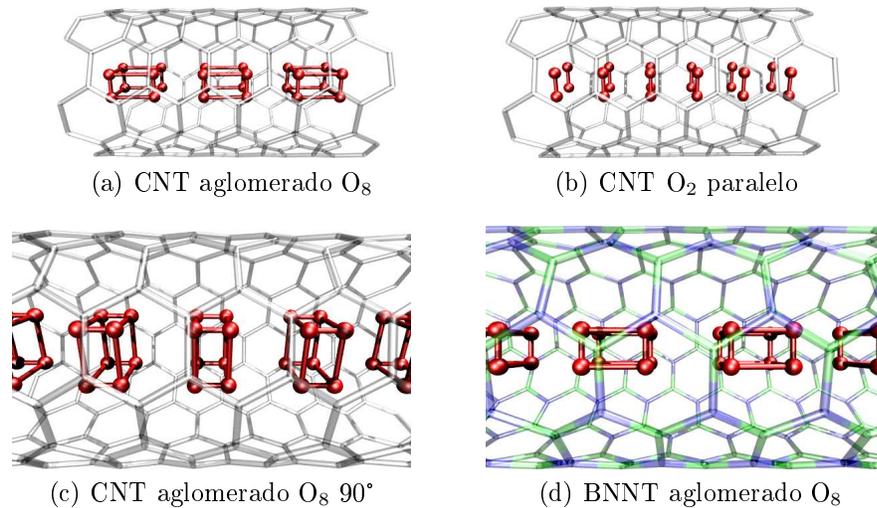


Figura 3.15: Nanotubos de carbono e BN utilizados como modelo

Tabela 3.2: Energias de formação de O_8 dentro de nanotubos. Na tabela, EF SIESTA é a energia de formação calculada no programa SIESTA e EF VASP se refere à mesma grandeza, porém avaliada nesse programa de onda planas. Número de átomos se refere ao número de átomos na célula de repetição. eV/nO_2 se refere à energia por molécula de O_2 . Δ se refere à diferença de energia entre o sistema com menor energia de formação e o sistema referenciado.

Sistema	EF SIESTA (eV)	EF SIESTA (eV/nO ₂)	Número de átomos	Número de O ₂	
CNT agglomerado O_8	-4,229	-1,057	56	4	
CNT O_2 paralelo	-2,040	-1,020	28	2	
CNT agglomerado O_8 90°	-15,940	-0,797	232	20	
BNNT agglomerado O_8	-2,718	-0,499	56	4	
Sistema	EF VASP (eV)	EF VASP (eV/nO ₂)	Δ (eV)	Número de átomos	Número de O ₂
CNT agglomerado O_8	-3,518	-0,879	-	56	4
CNT O_2 paralelo	-1,738	-0,869	0,010	28	2
CNT agglomerado O_8 90°	-9,663	-0,483	0,396	232	20
BNNT agglomerado O_8	-2,307	-0,577	0,302	56	4

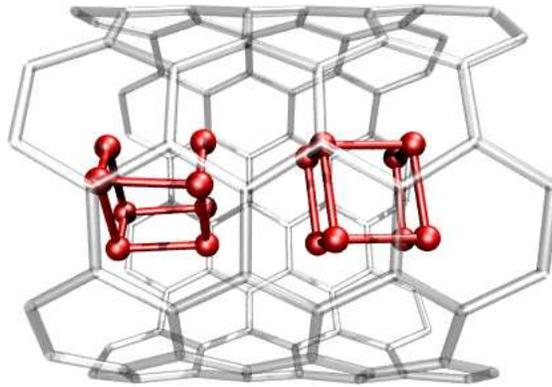


Figura 3.16: Dinâmica molecular realizada com o SIESTA. Neste quadro observamos a estabilidade dos aglomerados a 300 K .

um tempo total de simulação muito grande em relação ao que poderíamos realizar com o método DFT.

Com o uso do programa DFTB+, pudemos simular uma célula com 224 átomos (32 moléculas de O_2 e 192 átomos de carbono, sendo a célula unitária do nanotubo de carbono (6,6) replicada 8 vezes mais 4 unidades de O_8) por um tempo total de 16 ps . Usamos o termostato de Berendsen a 300 K , o passo de integração no valor de 1 fs e a constante de acoplamento a 50 fs . Na figura 3.17, vemos alguns quadros da simulação: as moléculas dispostas aleatoriamente em $t = 0$ s, o desenvolvimento de um processo de dimerização em $t = 3,0$ ps, culminando na estrutura auto-organizada do nanofio formado pelo aglomerado O_8 , em $t = 6,5$ ps. É importante observar que esse cálculo não favorecia, inicialmente, nenhum dos três modelos apresentados: de fato, o número de átomos e a periodicidade (19,64 Å) eram consistentes com todos eles dentro de 2,8% no casamento das redes.

As propriedades eletrônicas do sistema mais estável de carbono e do nanotubo BN estão apresentadas na figura 3.18. Nela vemos que o nanotubo de carbono apresenta dopagem tipo p. No caso do BN, não observamos nenhuma transferência de cargas, o que é evidenciado pela não hibridização de orbitais do oxigênio com o nitreto de boro. Observamos também um alinhamento do fundo da faixa de condução do O_8 com o topo da faixa de valência do BN.

Passamos agora à discussão das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Todos os momentos magnéticos permanecem nulos como no aglomerado isolado e nas cadeias lineares. Contudo, confinado no nanotubo de carbono, a linha de unidades O_8 comporta-se como um semicondutor dopado, como é claramente visto na estrutura de bandas e densidade de estados na figura 3.18. A transferência de carga ocorre dos átomos de carbono para os aglomerados, e o nível de Fermi (definido como zero de escala da figura) cruza as bandas de condução da cadeia de moléculas, deixando abaixo o gap de energia, agora reduzido a

0,3 eV devido à perturbação dos estados do oxigênio induzida pelo potencial do nanotubo. Mostramos também figura 3.18 (parte direita) o caso em que a cadeia de O_8 foi encapsulada no nanotubo de nitreto de boro, que é um material de gap grande (4,5 eV dentro da aproximação GGA). Nesse caso, não observamos transferência de carga, e o fundo da faixa de condução corresponde aos estados desocupados do oxigênio, que toca o topo da banda de valência, formada pelos orbitais oriundos dos átomos de nitrogênio do nanotubo. Na projeção da densidade de estados, é possível ver que os gaps de energia dos subsistemas permanecem aproximadamente os mesmos, 1,1 eV para o oxigênio e 4,5 eV para o BN.

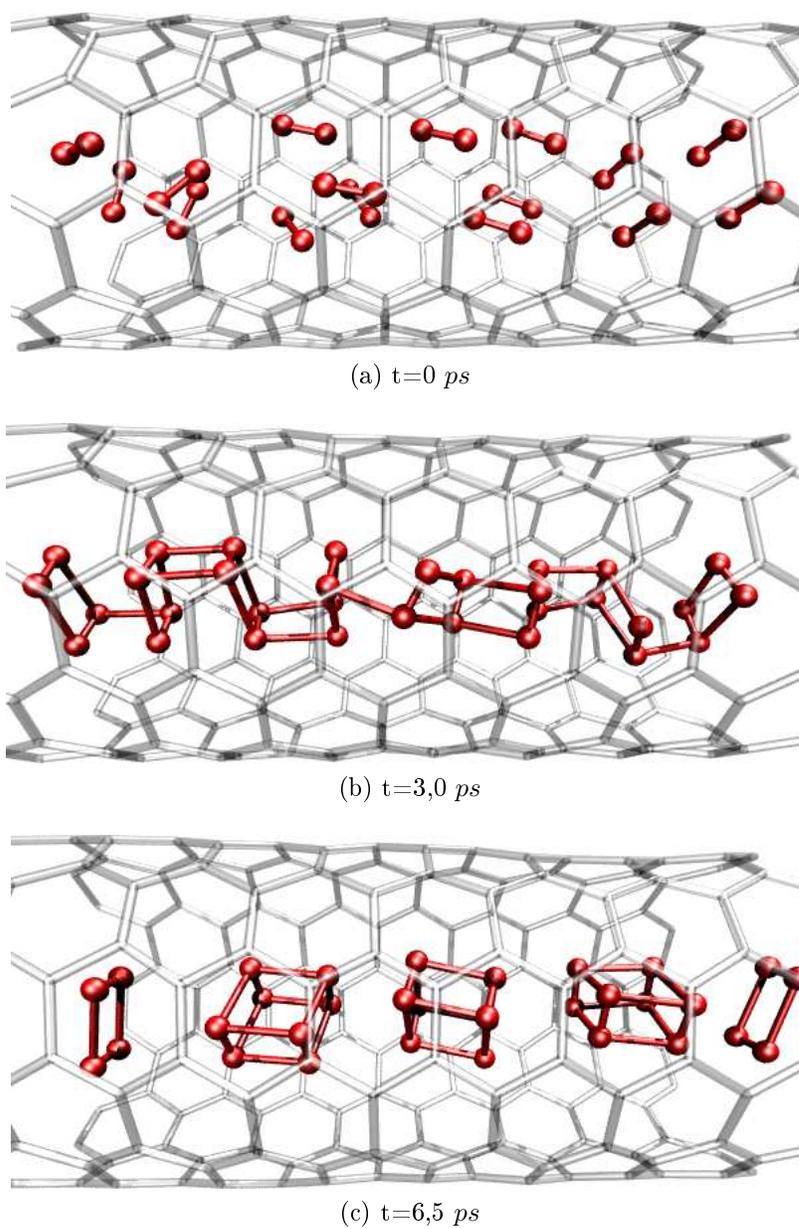


Figura 3.17: Dinâmica molecular realizada com DFTB. Nesses quadros observamos a auto-organização dos aglomerados de O_8 confinados no nanotubo de carbono.

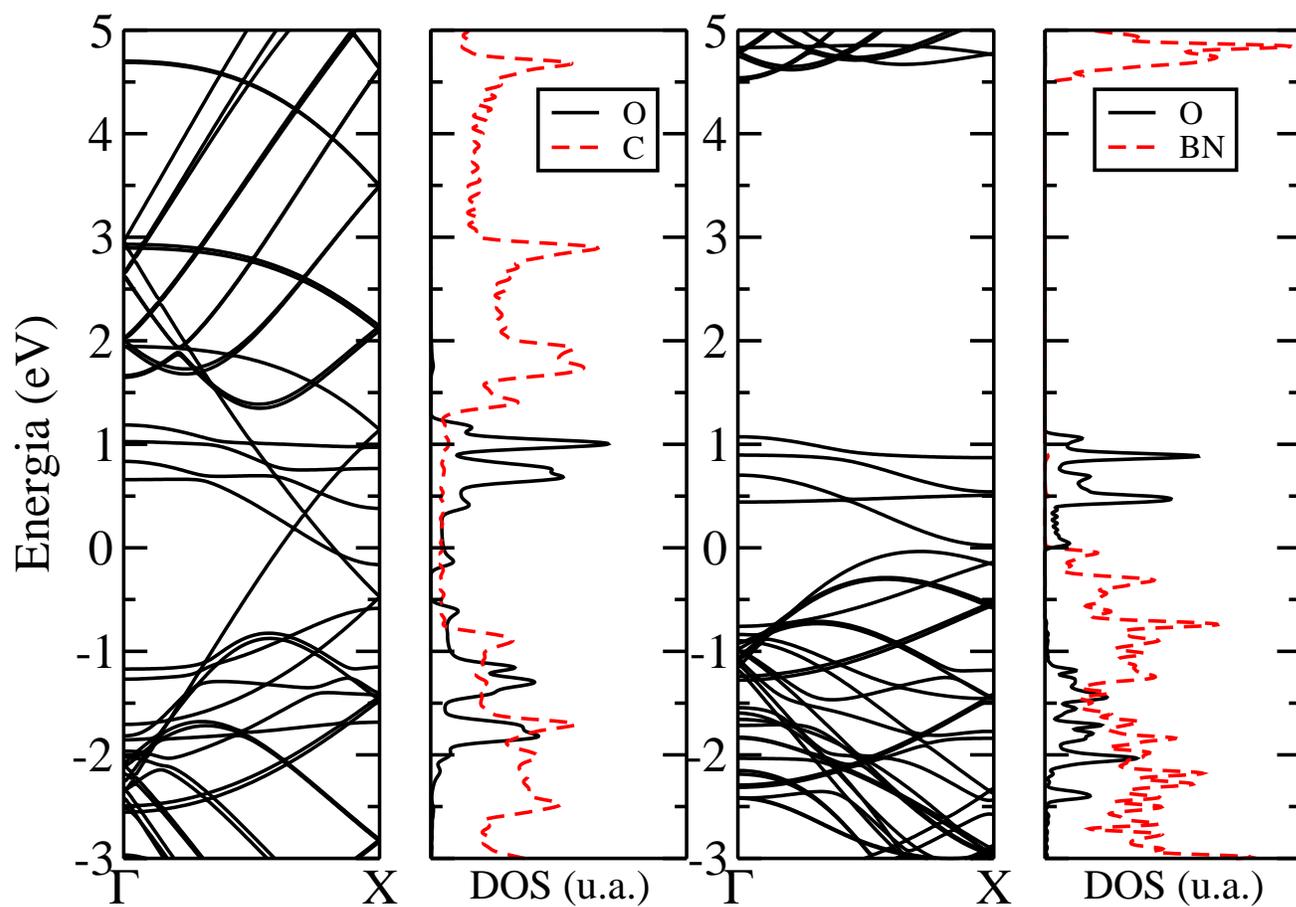


Figura 3.18: Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono e nitreto de boro preenchidos com o aglomerado O_8 .

3.5 Conclusões

Em resumo, observamos que se moléculas de oxigênio forem confinadas em nanoestruturas, como nanotubos e fullerenos com diâmetros na faixa de 8 a 11 Å, as moléculas tenderão a se organizar espontaneamente em aglomerados que consistem de quatro moléculas paralelas de O₂, em analogia às unidades básicas da fase de alta pressão ϵ . Nos nanotubos, elas formarão linhas orientadas, com um comportamento semiconductor dopado ou intrínseco, dependendo se será um nanotubo de carbono ou nitreto de boro.

É importante ressaltar que existe um trabalho experimental a respeito do preenchimento de nanotubos com oxigênio[55]. A fim de se encapsular o oxigênio com uma densidade maior para que se observe a fenomenologia descrita nesse trabalho, experimentos com condições específicas serão necessárias, talvez análogas àquelas que descrevem o preenchimento de nanotubos finos com água.

Esperamos que, através de nossas previsões, novos experimentos sejam realizados e que uma nova área de pesquisa possa ser explorada. O uso de nanocavidades como mini laboratório de Física de grandes pressões pode ser um resultado inesperado e feliz, abrindo caminho para estudos de novos materiais.

Capítulo 4

Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de camadas finas de calcogênios de prata

4.1 Dicalcogênios de metais de transição: novos materiais bidimensionais

Após o grande interesse despertado pela física do grafeno, o próximo passo lógico seria fazer a pergunta: "Existem outros materiais bidimensionais com propriedades de interesse científico e tecnológico?" A resposta foi dada rapidamente pois, quase que paralelamente à descoberta do grafeno, o nitreto de boro foi isolado e caracterizado[56].

Outros materiais similares ao grafeno também têm sido investigados, tanto teórica como experimentalmente, como o siliceno[57], o fosforeno[59] e, mais recentemente, o germaneno[60], o estaneno[61], o arseneno e antimoneno[62] foram propostos e caracterizados teoricamente. À exceção do fosforeno, eles não são esfoliáveis e, portanto, necessitam ser crescidos em condições de vácuo em substratos convenientes, isto é, que possuam simetria e parâmetro de rede basal suficientes para que os átomos formem a rede hexagonal típica do grafeno. Ainda existe muito debate com relação às propriedades desses materiais, pois a interação desses elementos com o respectivo substrato é forte e pode modificar suas propriedades eletrônicas[58].

Pouco tempo depois dos primeiros experimentos com o grafeno, surgiram também os dicalcogênios de metais transição, como o dissulfeto de molibdênio e seus derivados, MoSe_2 e o WS_2 , e diversos compostos do tipo MX_2 , sendo M um metal e X um calcogênio. O MoS_2 é um material semiconductor cuja estrutura é mostrada na 4.1. As suas propriedades eletrônicas

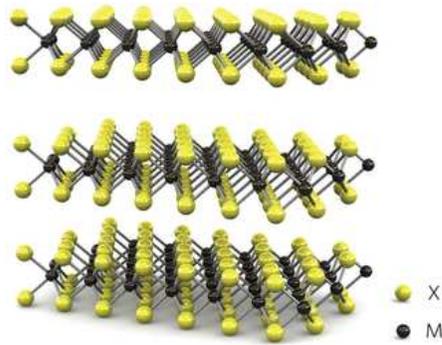


Figura 4.1: Empilhamento de MoS₂.Ref.: [63]

são bastante interessantes, pois o gap pode ser modulado de acordo com o número de camadas empilhadas, variando de 1.9 eV, para uma camada, até 1.2 eV no bulk.

Vale lembrar que as propriedades ópticas do MoS₂ são interessantes pois o gap é direto no caso da monocamada e indireto quando se tem mais de uma camada empilhada. A introdução de defeitos diminuem consideravelmente o gap desses materiais. Podemos ver que a quantidade de características apresentadas por esses materiais, e mais explicitamente o MoS₂, nos instiga na busca de outros materiais bidimensionais.

4.2 Síntese de nanomateriais baseados em prata e calcogênios

Discutiremos nesta seção alguns resultados experimentais que sugerem um caminho para a proposta e investigação teórica de nanomateriais bidimensionais baseados em sulfetos de prata. Na fase sólida, o sulfeto de prata (Ag₂S) é um semicondutor de gap 1,08 eV que se cristaliza na estrutura monoclinica, como mostrado na figura 4.2a. É um mineral conhecido como acantita, ilustrado na fig. 4.2b.

O primeiro resultado experimental que discutimos aqui foi reportado por Dance et al em 1991[65]. Eles conseguiram sintetizar camadas de sulfeto de prata ligados a diversos radicais químicos, como propil e fenil (anel aromático), por exemplo. A síntese foi feita com uma solução de AgNO₃ com outra baseada em tiol e outros grupos químicos. Essa mistura leva à precipitação dos tiolatos de prata. O material foi filtrado, lavado com solventes convenientes e seco no vácuo. Os compostos foram analisados com difração de raios-X, que revelou uma simetria hexagonal para a camada hospedeira de AgS, como a do grafeno, com parâmetros de rede $a = 8,70 \text{ \AA}$ e $c = 4,35 \text{ \AA}$. Nela, o radical químico se liga ao enxofre, como mostrado na figura 4.3.

Na busca por novos materiais, do tipo dicalcogênios, um trabalho recente foi

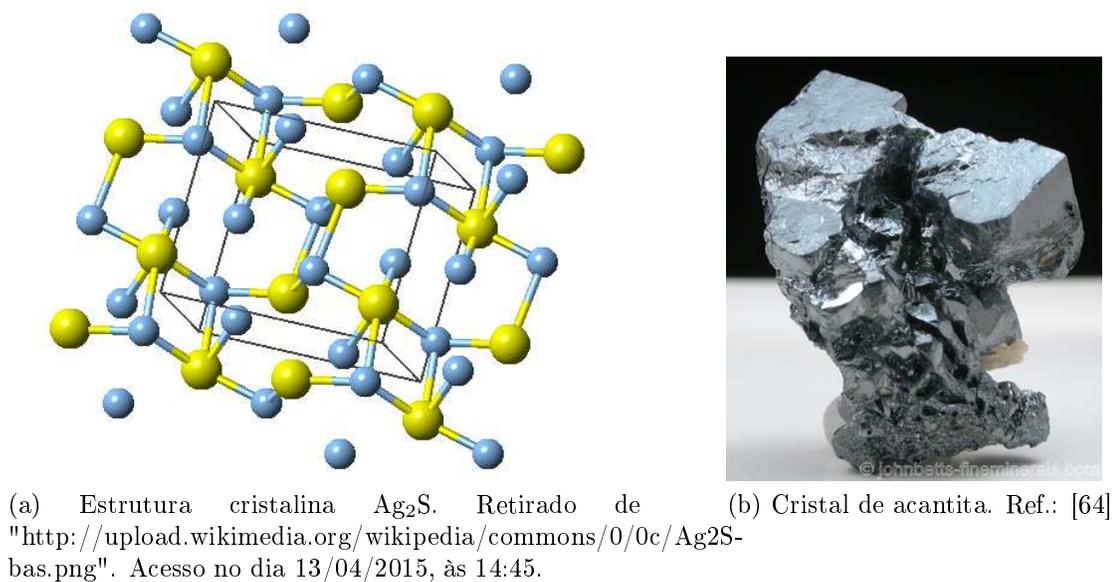


Figura 4.2: Cristal de acantita

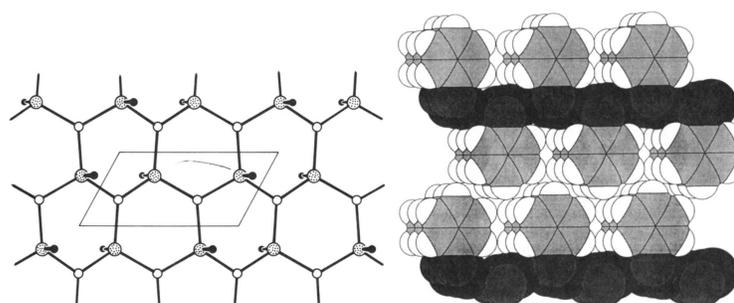


Figura 4.3: Modelo proposto por Dance para o AgSR. À esquerda vemos o modelo da superfície de AgSR, em que a prata possui a cor branca, o enxofre a cor cinza e o radical é representado pelo círculo preto. À direita vemos um exemplo de radical aromático ligado ao AgS. Ref.: [65]

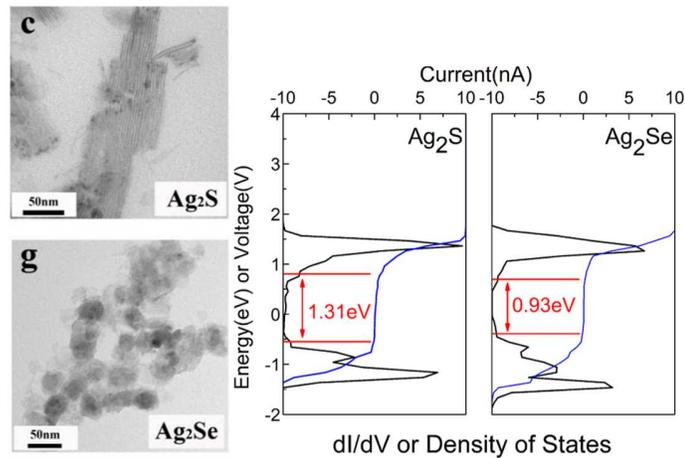


Figura 4.4: Imagens de microscopia eletrônica dos sulfetos e selenetos de prata sintetizados, à esquerda. Densidade de estados obtidas por espectroscopia de tunelamento (STS). As energias indicadas se referem a transições ópticas. Ref.: [66]

desenvolvido por Ding et al [66] que sintetizaram diversos nanomateriais de chumbo, cádmio, cobre e, também, prata. Esses materiais ultrafinos foram caracterizados com estequiometrias tipo MX e M_2X , e as propriedades eletrônicas foram determinadas. Mais especificamente, o Ag_2S e Ag_2Se foram sintetizados pelos métodos de síntese coloidal e troca de cátions (figura 4.4).

O resultado foi a obtenção de estruturas que foram analisadas em experimentos de AFM ("Atomic Force Microscopy"), de absorção óptica e STS ("Scanning tunneling microscopy"), entre outras técnicas (resultados de medidas STS é ilustrado na fig. 4.4, à direita, junto com as primeiras transições ópticas). As alturas dos filmes foram estimadas em torno de 1,6 nm, e os materiais foram caracterizados como semicondutores, como evidenciam as medidas mostradas na figura 4.4.

Com essas motivações, queremos propor e determinar as propriedades de possíveis nanoestruturas advindas desses compostos. Mais especificamente, no primeiro caso, queremos saber se o tiolato de prata poderia se estabilizar apenas com hidrogênios ou radicais mais simples e descrever suas propriedades estruturais e eletrônicas. No caso do Ag_2X , elaboramos modelos baseados nas estruturas bulk do Ag_2S , por exemplo, e obtivemos nanomateriais bidimensionais muito interessantes.

Detalhes computacionais

Os cálculos de primeiros princípios foram feitos através da Teoria do Funcional da Densidade [15, 16] (do inglês Density Functional Theory, DFT). Os cálculos foram realizados com o programa

SIESTA[4, 5] que utiliza a DFT com pseudo potenciais de norma conservada[6] e bases localizadas dupla- ζ compostas por funções pseudo atômicas de alcance finito aumentadas com orbitais de polarização (chamada de base DZP). Para o funcional de troca e correlação adotamos o funcional GGA (versão PBE)[21] e polarização de spin.

Em todos os cálculos foi adotado o valor de, no mínimo, 300 Ry para a divisão do espaço real. O esquema de Monkhorst-Pack[43] para a escolha dos pontos da rede recíproca é utilizado e o número deles sempre foi convergido até que a energia total não variasse mais que 1 meV . Nos cálculos de otimização de estruturas a tolerância para a força máxima foi de 0.02 $eV/\text{Å}$. Todos os sistemas são periódicos no plano xy , sendo que o eixo z é a dimensão finita. O espaço de vácuo para a dimensão finita foi de 10.0 Å ou maior.

4.3 A monocamada AgSH

Começamos pela monocamada de AgSH. Os modelos estudados partem da proposta experimental de Dance et al [65] discutida anteriormente. Porém, isso não quer dizer que a estrutura encontrada por ele teria a menor energia total possível com a distribuição de hidrogênio proposta, dado que ele obteve informações através de dados cristalográficos apenas. Inicialmente, realizamos cálculos de energia total para determinar qual a disposição de hidrogênios seria mais estável.

4.3.1 Configuração das monocamadas de AgSH

Na figura 4.5 mostramos os três modelos adotados para a determinação da disposição dos hidrogênios. Os átomos de prata são coloridos com a cor cinza, o enxofre com a cor amarela e o hidrogênio, branco.

No modelo 1, todos os átomos de hidrogênio ficam no mesmo lado do plano; no modelo 2, temos, em direções zigzag, átomos de hidrogênio posicionados alternadamente acima e abaixo do plano; o modelo 3 pode ser obtido através de uma rotação do modelo 2. O uso de uma célula unitária diferente do modelo 2 leva, através da otimização de geometria à perda de equivalência das estruturas.

Após as otimizações de estrutura, o modelo 2 apresentou uma deformação um pouco maior da estrutura, sendo os modelos 1 e 3 mais planares. O modelo 2 apresentou energia total mais baixa, sendo 134 meV mais estável que o modelo 1 e 27 meV mais estável que o modelo 3.

A energia de coesão por átomo na célula unitária, definida como a diferença entre a energia total da estrutura e a soma das energias atômicas (dividida pelo número de átomos),

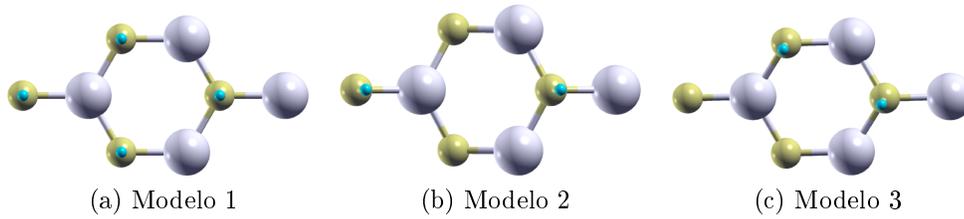


Figura 4.5: Modelos para a disposição de hidrogênios. Os átomos cinza correspondem a prata, os amarelos correspondem ao enxofre e o azul (ou branco) corresponde ao hidrogênio.

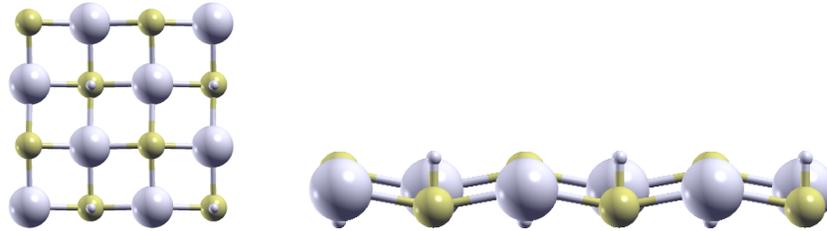


Figura 4.6: Estrutura quadrada AgSH. Vistas superior e lateral.

vale $-3,893$ eV/átomo no modelo 1. Como comparação, notamos que essa energia para o siliceno, germaneno e grafeno são, respectivamente $-5,037$ eV/átomo, $-4,225$ eV/átomo e $-9,494$ eV/átomo (calculadas com a mesma metodologia). Os modelos 2 e 3 apresentaram energias de coesão nos valores de $-3,905$ e $-3,902$ eV/átomo, respectivamente.

Vemos que os modelos 2 e 3 possuem valores muito próximos, e competem pela posição de estrutura mais estável. Isso também não quer dizer que o modelo 1 esteja descartado, uma vez que a diferença em energia de todos os sistemas é relativamente baixa. Outro fato é que os valores de energia de coesão são próximos aos do germaneno, material que já foi sintetizado.

A fim de verificar se outra simetria poderia competir com a hexagonal, em questão de estabilidade, otimizamos uma superfície quadrada de AgSH, como podemos ver na figura 4.6. Baseados nos resultados anteriores, utilizamos a disposição de hidrogênio similar com a do modelo 2. O parâmetro de rede obtido foi de $5,24$ Å e energia de coesão de $-3,855$ eV/átomo. Em um trabalho recente, Sorokin[67] e colegas propuseram que ao diminuir a espessura de materiais cúbicos, como o NaCl, a simetria quadrada não seria a mais estável, e um grafitização do sistema poderia ocorrer. De certa forma, observamos o mesmo efeito dado que a simetria hexagonal possui energia de coesão mais baixa.

O modelo 1 apresenta uma camada plana, sem distorções entre os átomos de prata e enxofre. A ligação Ag-S tem $2,51$ Å e espessura de uma camada atômica. Como citado anteriormente, as monocamadas dos modelos 2 (figura 4.7) e 3 apresentam uma certa corrugação devido à disposição dos hidrogênios. Essas estruturas lembram o grafeno, que

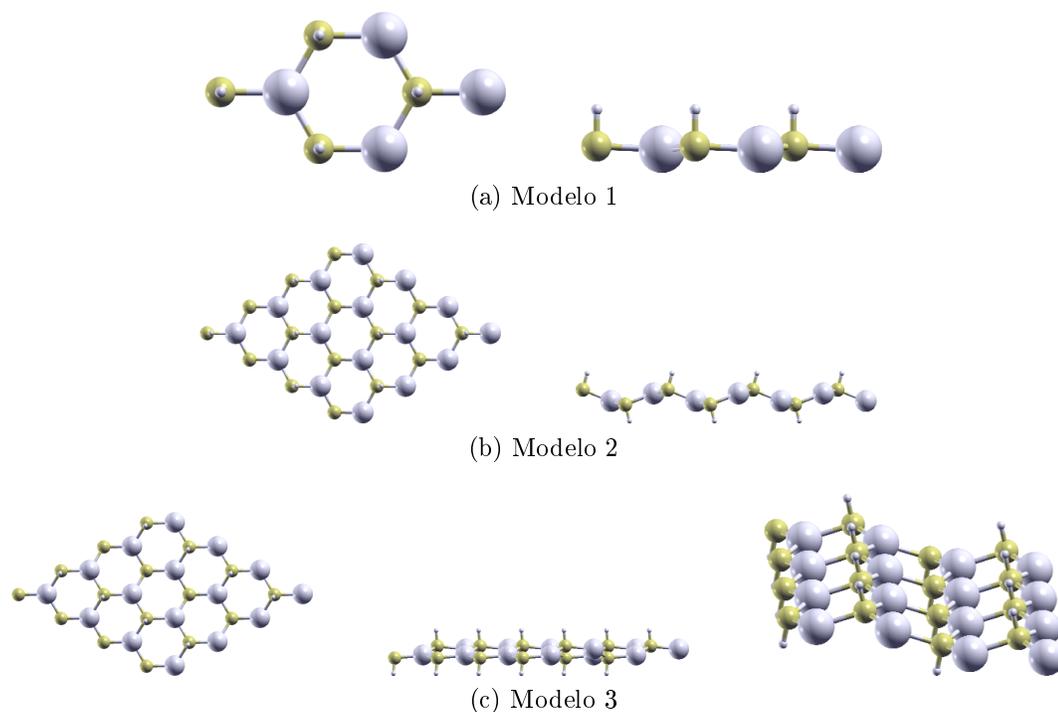


Figura 4.7: Monocamadas de AgSH com vistas superior e lateral, após otimização.

devido à inserção dos hidrogênios no grafeno, se distorce. A ligação Ag-S possui 2,49 Å, e a espessura da monocamada (altura entre dois enxofres) é de 1,21 Å, para o modelo 2. O modelo 3 apresenta características similares.

4.3.2 Propriedades eletrônicas das monocamadas

As três monocamadas geram estruturas semicondutoras com gaps diretos de 1,45, 1,70 e 1,58 eV, para os modelos 1, 2 e 3, respectivamente. Para o modelo 1, a estrutura de bandas para a célula unitária (1x1) e para a célula dobrada (2x2) estão na figura 4.8. Foi necessário comparar essas duas estruturas pois os modelos 2 e 3 só podem ser construídos com células replicadas. Para entender as mudanças de um sistema para o outro, optamos por realizar esses dois cálculos para o modelo 1.

Por razões de simetria, o modelo 1, com todos os hidrogênios voltados para o mesmo lado, é mais fácil de ter suas propriedades eletrônicas analisadas. A banda parabólica que caracteriza o fundo da faixa de condução é predominantemente oriunda dos estados 5s dos átomos de prata. Em relação aos estados ocupados, há bandas que se tocam no topo da faixa de valência. Uma delas é parte de uma estrutura bastante semelhante às bandas π do grafeno, com o que seria um ponto de Dirac em torno de -3,4 eV (na verdade, há um gap de 0,18 eV nessa região).

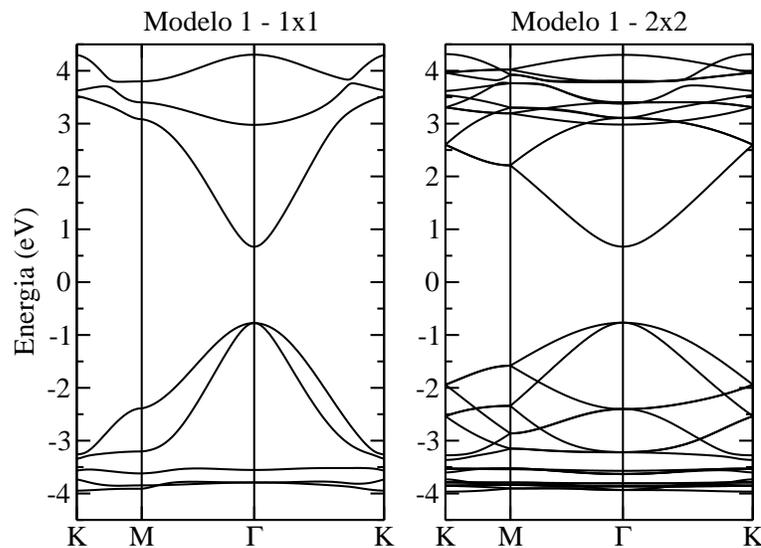


Figura 4.8: Estrutura de bandas para o modelo 1.

Uma mistura de estados 4d da prata e 3p do enxofre predomina em toda essa região acima de -3,4 eV. Abaixo dessa energia, as bandas, que possuem caráter mais localizado, são predominantemente formadas a partir dos estados 4d da prata. Na densidade de estados projetada, figura 4.9, podemos observar todas essas características.

Notamos que as estruturas eletrônicas dos demais modelos também podem ser entendidas em grande parte pelo efeito de quebra de simetria nos estados eletrônicos. Na figura 4.10, podemos ver as estruturas de bandas para os modelos 2 e 3. Novamente, observamos que a banda de valência se assemelha a banda π do grafeno. A isossuperfície que representa o topo dessa região, mostrado na figura 4.11, revela os orbitais p e d do enxofre e da prata que predominam nesses estados. A parte b da figura mostra predominância dos orbitais s da prata para o fundo da banda de condução. Devido às distorções dos átomos, várias degenerescências são removidas, e vemos, na estrutura de bandas, desdobramentos que não apareciam no modelo 1.

4.3.3 Propriedades estruturais das multicamadas de AgSH

Os empilhamentos do AgSH são bastante interessantes e exploraremos suas características a seguir. Antes, precisamos entender as propriedades das mono e bicamadas, para então partir para múltiplas camadas.

Uma questão importante que devemos analisar é o tipo de empilhamento favorável para as bicamadas. Estudamos dois tipos de empilhamento: AA e AB, sendo o AB semelhante ao empilhamento do grafeno, com um enxofre apontando diretamente para um átomo de prata da camada superior. Para o modelo 2 o empilhamento AB é 153 meV mais estável que o AA,

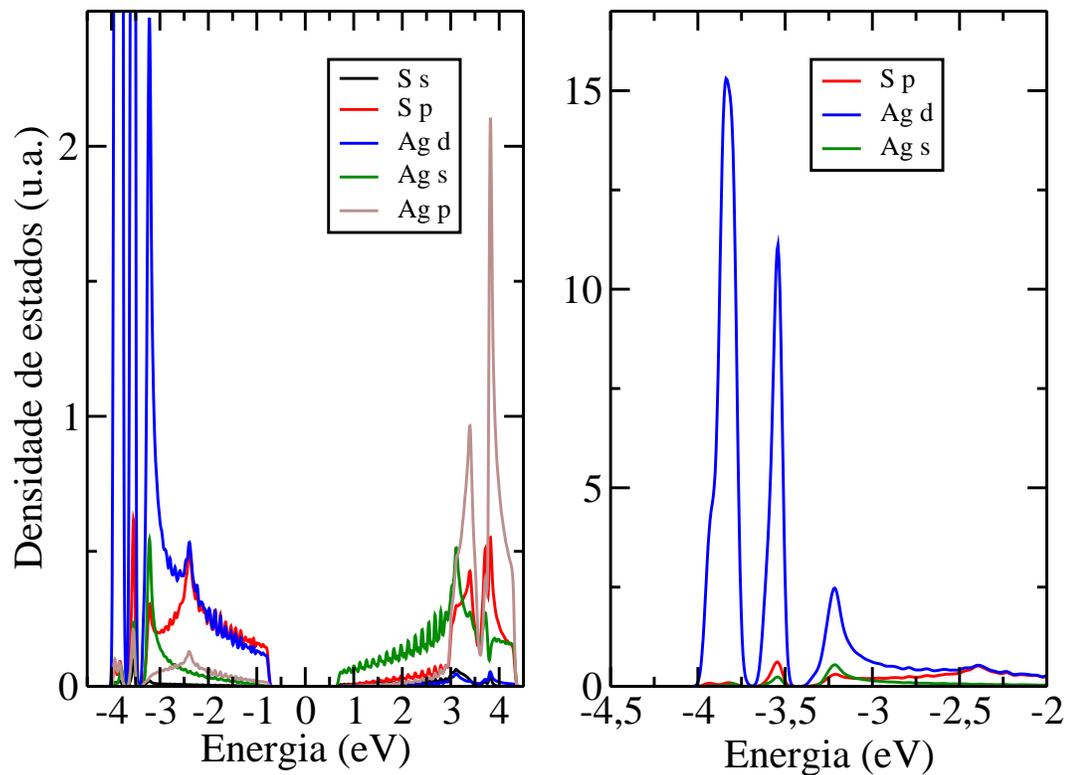


Figura 4.9: Densidade de estados para o modelo 1. À direita vemos uma ampliação que permite visualizar a região em torno de -3,4 eV.

por isso adotaremos esse empilhamento para todos os modelos de camadas.

Outra propriedade interessante é a energia gasta para se esfoliar o material. Consideramos dois sistemas, a mono e a bicamada. Definimos a energia de esfoliação por átomo como a diferença de energia do sistema bicamada (por átomo), menos a energia da monocama por átomo. Os valores de energia por átomo obtidos para os modelos 1, 2 e 3, respectivamente, foram 48 meV, 55 meV e 56 meV. Esses cálculos foram realizados com a aproximação GGA, que não leva em consideração efeitos de longo alcance. Para situar nossos resultados, vemos que para o grafite esse valor é de 63 meV/átomo[62], e para o arseneno e antimoneno, a energia foi avaliada em 90 meV/átomo[62], aproximadamente.

Esse primeiro modelo é bastante simples, uma vez que as estruturas pouco se distorcem em relação ao sistema isolado, como pode ser visto na figura 4.12. Adições sucessivas de camadas também não alteram significativamente o cenário. Há apenas uma diferença em relação à distância entre camadas. Esse parâmetro muda de 3,50 Å na bicamada para 3,23 Å entre camadas internas do sistema de quatro camadas.

Estruturalmente, a situação é um pouco diferente para o modelo 2, devido à corrugação das camadas isoladas. A fig. 4.13 ilustra o caso da bicamada, na qual se percebe uma geometria mais planar na camada inferior relativamente à superior. A adição de mais

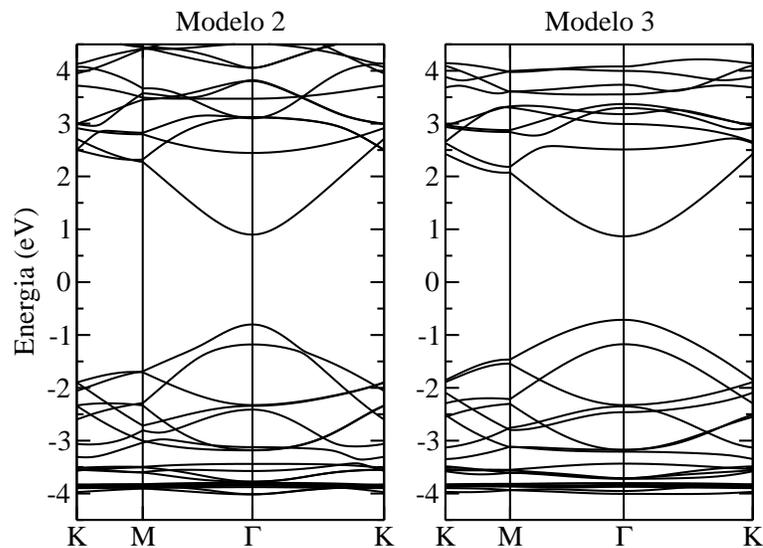


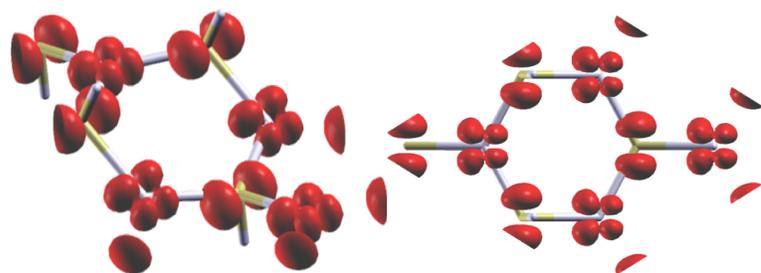
Figura 4.10: Estrutura de bandas para os modelos 2 e 3 de monocamadas. A energia de Fermi foi deslocada para zero.

Tabela 4.1: Distância entre camadas do modelo 2 de AgSH

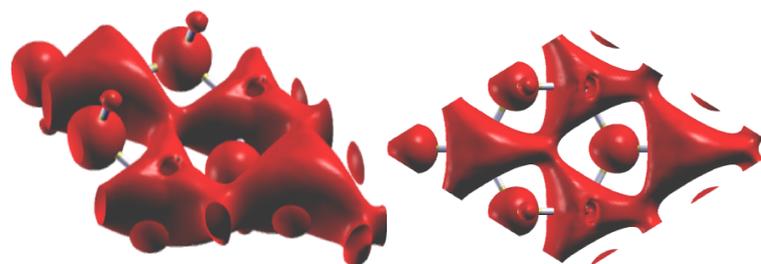
Número de camadas	Distância entre camadas (Å)
2	3,10
3	3,09
4	3,11 - 3,33 - 3,31
5	3,12 - 3,35
6	3,12 - 3,35 - 3,27
7	3,12 - 3,36
8	3,14 - 3,38 - 3,29
Bicamada periódica	3,32

camadas não altera esse padrão. Há, então, uma alternância entre estruturas mais planas e mais corrugadas (fig. 4.14). Estabelecemos uma distância média entre camadas tomando os átomos de prata como referência. Os valores são representados na tabela 4.1, e indicam uma convergência as distâncias entre camadas internas em 3,35 Å. No caso de empilhamentos de mais de 4 camadas, observamos que a distância entre as camadas mais externas tende a um valor menor de 3,12 Å.

O modelo 3 tem características intermediárias entre os dois modelos precedentes, pois é apenas levemente corrugado (fig. 4.15). A distância entre camadas para esse modelo é de 3,40 Å, em média.



(a) Isossuperfície de densidade eletrônica representando estados ocupados, faixa de energia de 0,2 eV abaixo do topo da banda de valência. Superfície de $1,0 \times 10^{-3}$ estados/eVÅ³



(b) Estados desocupados. Superfície de $0,06 \times 10^{-3}$ estados/eVÅ³

Figura 4.11: Densidade de estados locais para a monocamada modelo 2.

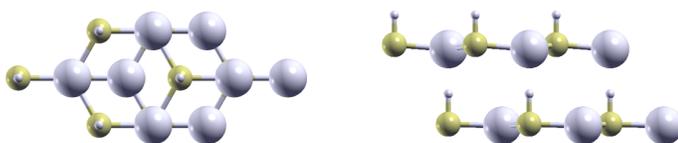


Figura 4.12: Bicamada modelo 1 em vistas superior e lateral.

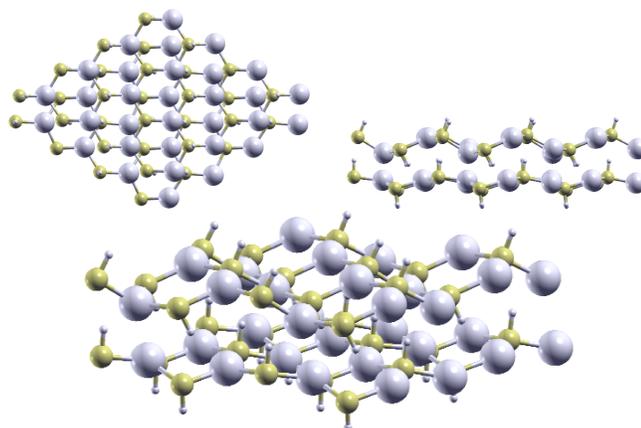


Figura 4.13: Bicamada modelo 2 em vistas superior, lateral e em perspectiva.

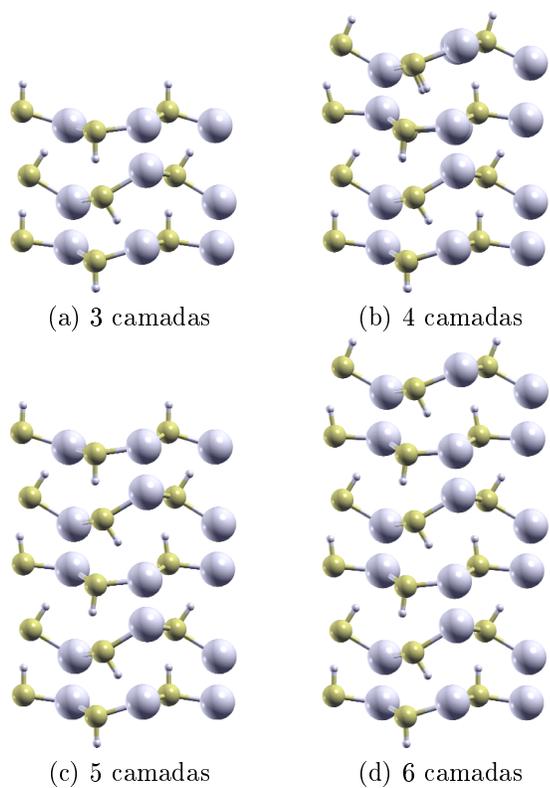


Figura 4.14: Adição sucessiva de camadas do modelo 2 de AgSH.

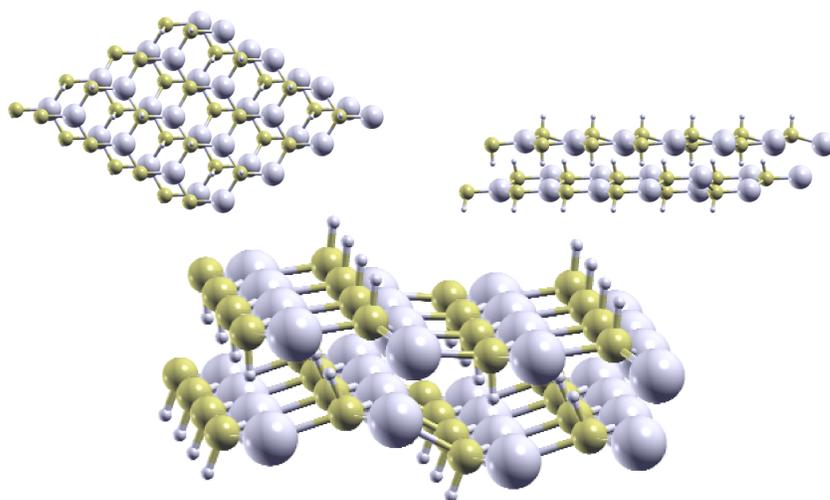


Figura 4.15: Bicamada modelo 3 em vistas superior, lateral e em perspectiva.

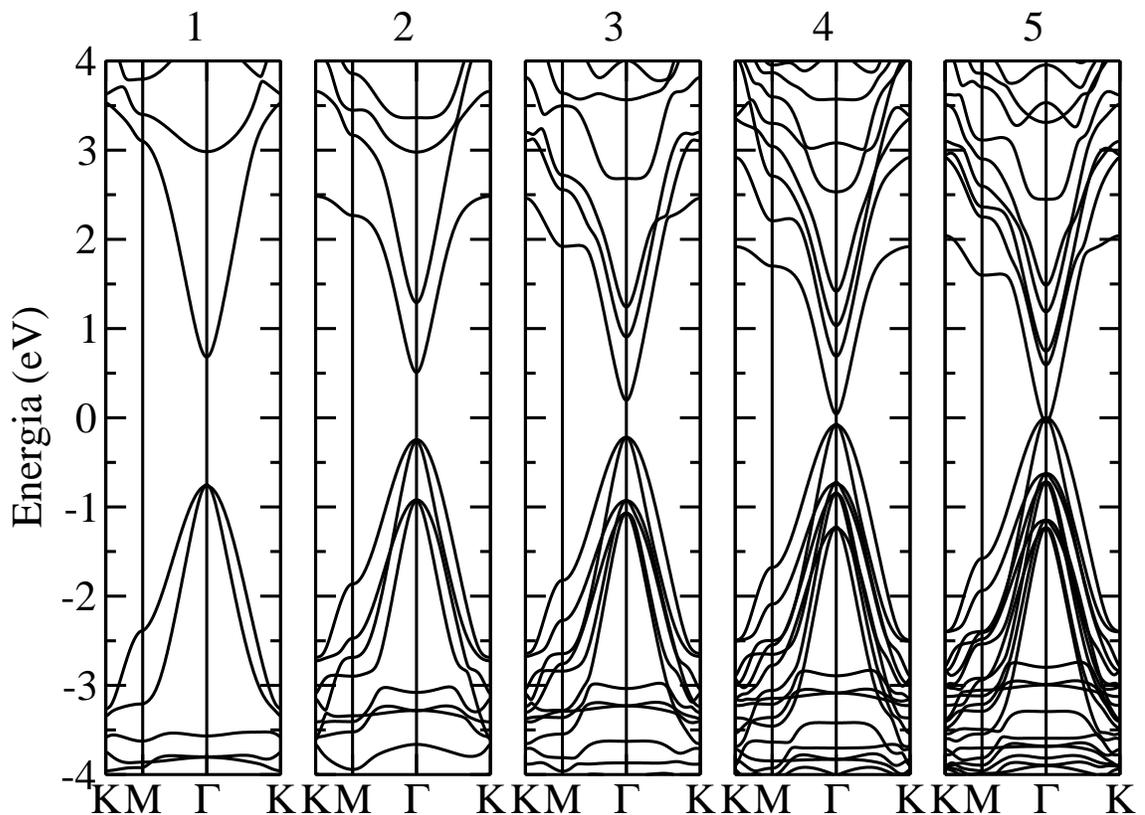


Figura 4.16: Estrutura de bandas de 1 a 5 camadas do modelo 1.

4.3.4 Propriedades eletrônicas de multicamadas do AgSH

Há aspectos bastante interessantes no estudo das propriedades eletrônicas das multicamadas. Para estudá-las, calculamos suas estruturas de bandas. Dada a simetria hexagonal do AgSH, temos uma zona de Brillouin com essa mesma simetria para todos os modelos. Nela, os pontos especiais serão designados por Γ , K (vértice do hexágono) e M (ponto médio da aresta). A energia de Fermi será definida como o zero da escala de energia.

Novamente, usamos o modelo 1 para ilustrar a fenomenologia. A figura 4.16 mostra a evolução da estrutura de bandas com a adição de camadas. A monocamada é um semiconductor de gap direto com valor 1,45 eV. O empilhamento mantém o gap direto, porém o reduz progressivamente como resumido na tabela 4.2. Seu valor cai para quase metade com 2 camadas, atinge 0,32 eV para 3, o topo da banda de valência quase toca o fundo da banda de condução para 4 camadas, e, finalmente, o sistema torna-se metálico com 5 camadas.

Notamos que a interação entre camadas quebra a degenerescência dos estados eletrônicos - entre os novos estados, alguns têm energia mais altas e outras mais baixas quando comparadas aos estados originais, deslocamentos esses produzidos pelo termo de integração do Hamiltoniano (H') entre camadas. Isso fica claro quando comparamos os

Tabela 4.2: Valores de gap para camadas do modelo 1.

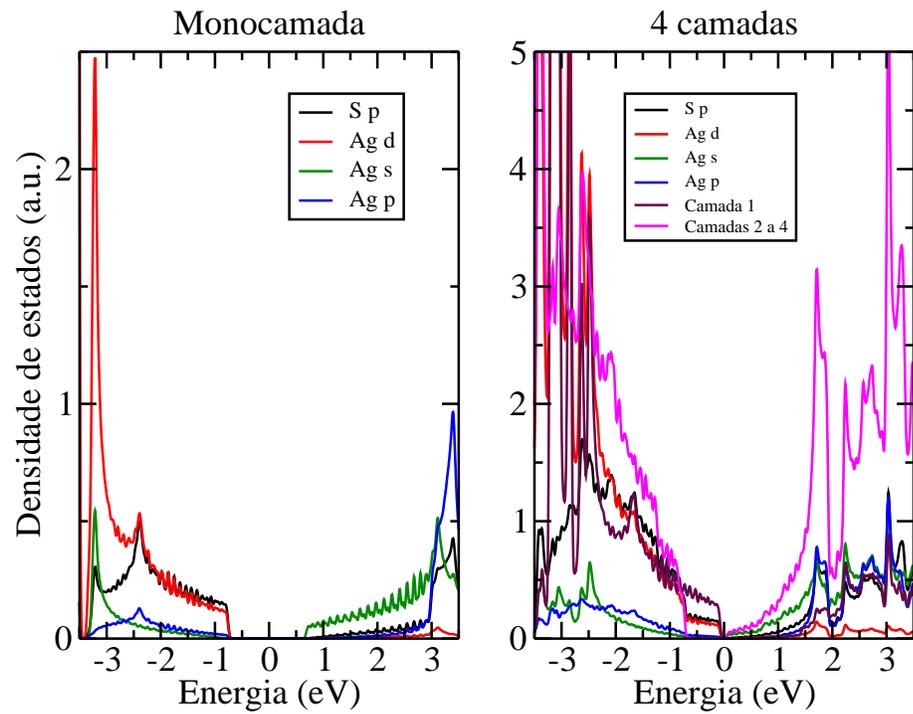
Número de camadas	Gap (eV)
1	1,45
2	0,75
3	0,32
4	0,11
5	0,0

sistemas com 1 e 4 camadas. O estado aproximadamente parabólico que define o fundo da banda de condução na monocamada em $\sim 0,8$ eV divide-se em 4 estados da mesma natureza com energias mínimas entre 0 eV e 1,5 eV. Processo semelhante ocorre nos estados de valência, como também é claramente visto na figura 4.16. O resultado líquido é o fechamento do gap.

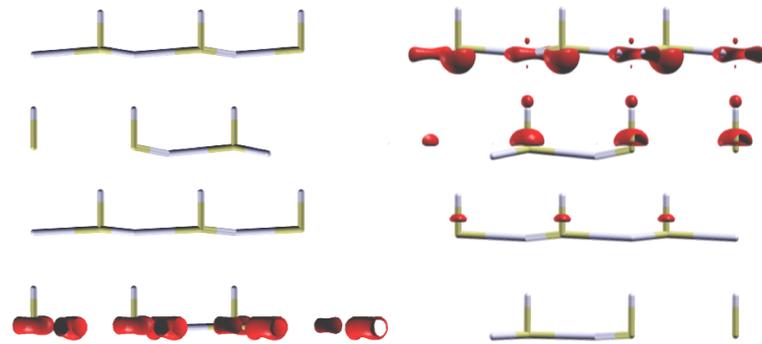
Uma ilustração adicional do processo é mostrado na figura 4.17a, na qual reproduzimos o resultado da figura 4.16 referente à densidade de estados projetada nos orbitais da prata e do enxofre para a monocamada, e mostramos também para o caso de 4 camadas. Percebe-se nitidamente que o estado de valência de energia mais alta localiza-se predominantemente na camada externa inferior (camada 1), como evidenciado na figura 4.17b, que mostra a isosuperfície de densidade eletrônica para uma faixa de energia de 0,2 eV a partir do topo da valência. Essa camada é a que possui átomos de prata mais distantes de átomos de hidrogênio das outras camadas. À direita da figura 4.17b ilustramos a isosuperfície de densidade de eletrônica para uma faixa de 0,2 eV a partir do fundo da banda de condução. Nota-se que a camada 1 não contribui para a faixa de condução no sistema de 4 camadas; os estados que definem essa região estão predominantemente localizadas nas camadas superiores, especialmente a última do topo.

A presença de átomos de hidrogênio em ambos os lados das monocamadas alteram qualitativamente os resultados para os empilhamentos baseados no modelos 2 e 3. O gap de energia continua diminuindo em função do número de camadas, como mostrado nas estruturas de bandas da fig. 4.18, que compara os resultados para 1 e 5 camadas do modelo 2. No entanto, constatamos que há um valor limite, 0,41 eV, além do qual a energia do gap, que para uma camada era 1,70 eV, não decresce mais. O gráfico 4.19 ilustra o comportamento, mostrando que uma queda acentuada no início (para a bicamada seu valor é 0,48 eV) e chegando ao valor limite para 5 camadas.

O comportamento do modelo 3 é bastante similar. As energias de gap variam de 1,58 eV (monocamada) até o valor de 0,40 eV, passando por 0,88 eV e 0,71 eV para 2 e 4 camadas, respectivamente.



(a) Densidade de estados projetada para 1 e 4 camadas no modelo 1 do AgSH



(b) Densidade de estados locais. À esquerda estão representados os estados ocupados com uma isossuperfície no valor de $0,4 \times 10^{-3}$ estados/ $eV\text{\AA}^3$. À direita, estados desocupados com isossuperfície no valor de $0,04 \times 10^{-3}$ estados/ $eV\text{\AA}^3$.

Figura 4.17: Densidade de estados projetada e local para modelo 1.

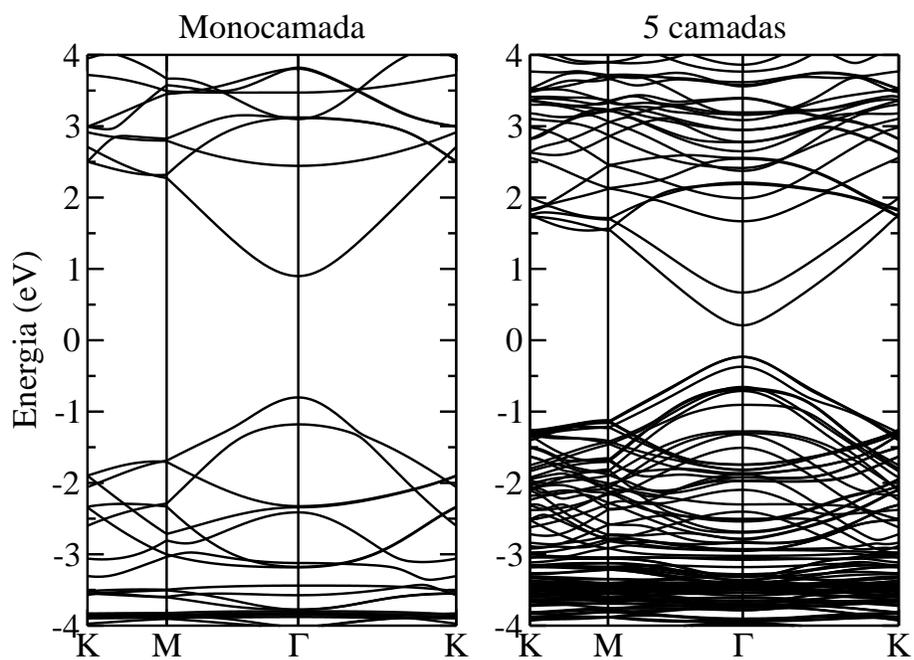


Figura 4.18: Estrutura de bandas para 1 e 5 camadas do modelo 2.

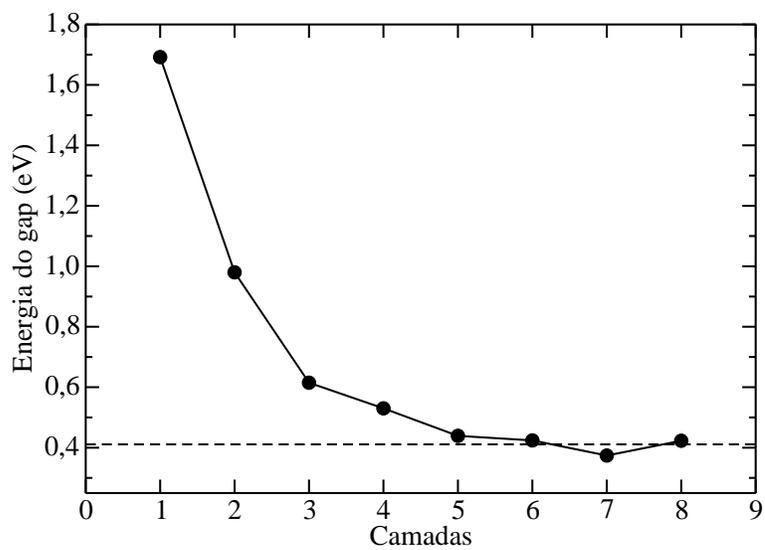


Figura 4.19: Gap em função do número de camadas do modelo 2.

4.4 Propriedades e empilhamento de monocamadas de Ag_2X ($\text{X}=\text{S},\text{Se}$)

Passamos agora ao estudo de nanoestruturas 2D baseadas em calcogênios de prata com estequiometria Ag_2S . Como mencionado no início deste capítulo, a motivação experimental é o trabalho de Ding et al[66], no qual filmes finos ($d \sim 1,6$ nm) foram sintetizados e analisados por uma série de técnicas. A princípio, estudamos um outro limite de espessura, procurando responder as perguntas: "Como seriam as propriedades de nanoestruturas formadas por uma única camada de Ag_2S ?"; "Se tais camadas fossem empilhadas, como essas propriedades se modificariam?". Além disso, estudamos o problema análogo pela substituição do enxofre pelo selênio.

Para isso, começamos com a escolha de alguns modelos¹ para a monocamada. A figura 4.20 mostra quatro deles, os dois primeiros com simetria quadrada e os dois últimos com simetria hexagonal. Os átomos de prata e enxofre são representados pelas cores prata e amarelo, respectivamente. Efetuadas as relaxações, constatamos que a estrutura mais estável era dada pelo modelo 1. De fato, ele mostrou-se 0,065 eV mais estável que o segundo e 0,65 eV mais estável que os modelos 3 e 4. Para o selênio no lugar do enxofre, os resultados são similares, porém a diferença entre os dois primeiros modelos passa a ser 0,116 eV.

Considerando a energia de coesão como a diferença entre a energia total da estrutura menos as energias dos elementos (dividindo pelo número de átomos), obtivemos -3,960 eV para o modelo 1 do Ag_2S . Para os outros modelos, obtivemos -3,938 eV, -3,747 eV e -3,730 eV, para os modelos 2, 3 e 4, respectivamente. No caso do selênio, os modelos 1 e 2 foram avaliados em -3,762 eV e -3,723 eV, respectivamente. Em relação ao Ag_2S (energia de coesão de -3,905 eV) vemos que o Ag_2S possui energia de coesão um pouco mais baixa nos modelos 1 e 2. Para o selênio nenhum modelo conseguiu superar esse valor.

¹Considerando um corte na direção (-2 0 -2) do cristal Ag_2S (acantita, veja figura 4.2a no início do deste capítulo). Obtivemos uma célula retangular. Cálculos feitos a partir dela levaram-nos aos dois primeiros modelos.

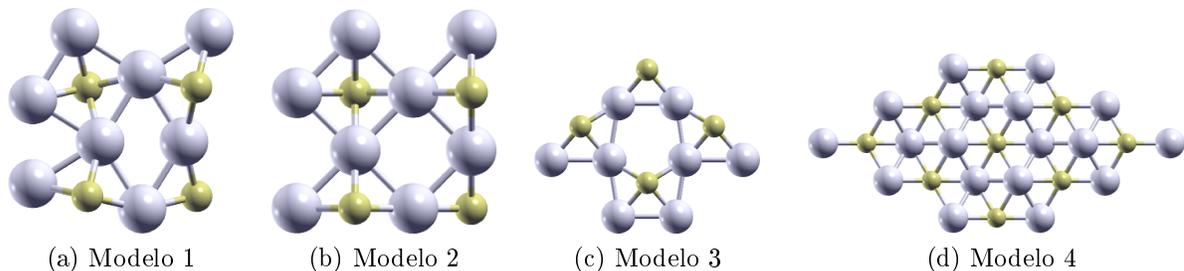


Figura 4.20: Estruturas propostas para os compostos Ag_2X .

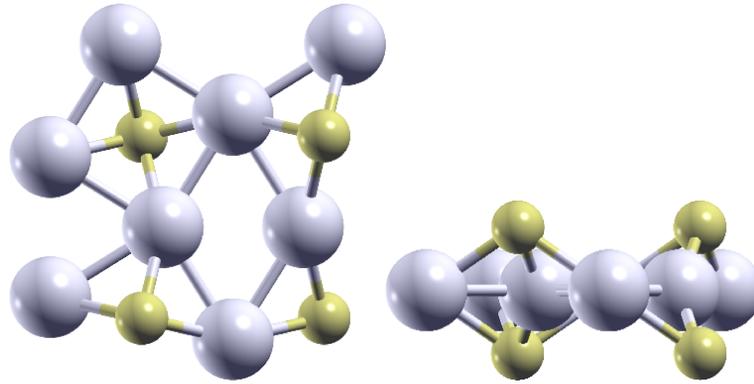


Figura 4.21: Estruturas otimizadas do sulfeto e seleneto de prata. Vista superior (esq), lateral (dir).

Tabela 4.3: Tamanho das ligações nos sistemas Ag_2X

Tipo atômico	Ag_2S (Å)	Ag_2Se (Å)
Ag-Ag (longa)	4,92	5,00
Ag-Ag (curta)	2,90	2,91
Ag-X	2,47	2,60

4.4.1 Propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas de Ag_2X

As estruturas otimizadas para as monocamadas de sulfeto e seleneto de prata possuem muitas características em comum. Discutiremos o caso do modelo mais estável, reproduzido na figura 4.21. Os átomos de prata situam-se em um mesmo plano e os elementos calcogênios organizam-se em uma rede quadrada em que metade dos átomos ficam acima do plano dos átomos de prata e metade abaixo dele. A distância desses átomos em relação a esse plano vale $1,38 \text{ \AA}$ e $1,58 \text{ \AA}$, para o enxofre e selênio, respectivamente. Os comprimentos das ligações entre os diversos átomos estão listados na tabela 4.3. Os parâmetros de rede obtidos foram iguais para o sistema com enxofre e selênio, e o valor obtido foi de $8,0 \text{ \AA}$.

Em relação à estrutura eletrônica, encontramos que as monocamadas Ag_2X são semicondutoras de gap direto. Os valores desses gaps são $1,20 \text{ eV}$ e $1,14 \text{ eV}$, para $X = \text{S}$ e Se , respectivamente, dentro da aproximação GGA. A estrutura de bandas do Ag_2S é mostrada na figura 4.22. Como a célula unitária é quadrada, a zona de Brillouin também o é. Nela, os pontos de simetria A e B correspondem aos pontos médios das arestas do quadrado e o ponto Y ao vértice.

A projeção da densidade de estados mostrada no gráfico da fig 4.23 mostra a predominância de estados $5p$ da prata na faixa de condução, enquanto que uma mistura de orbitais $3p$ do enxofre e $4d$ da prata define os estados ocupados. Essas características são

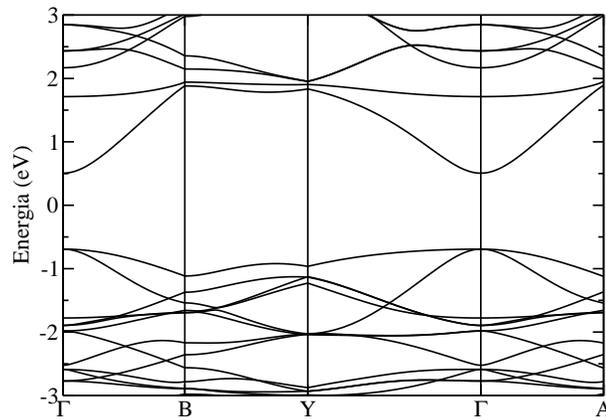


Figura 4.22: Estrutura de bandas para Ag_2S monocamada

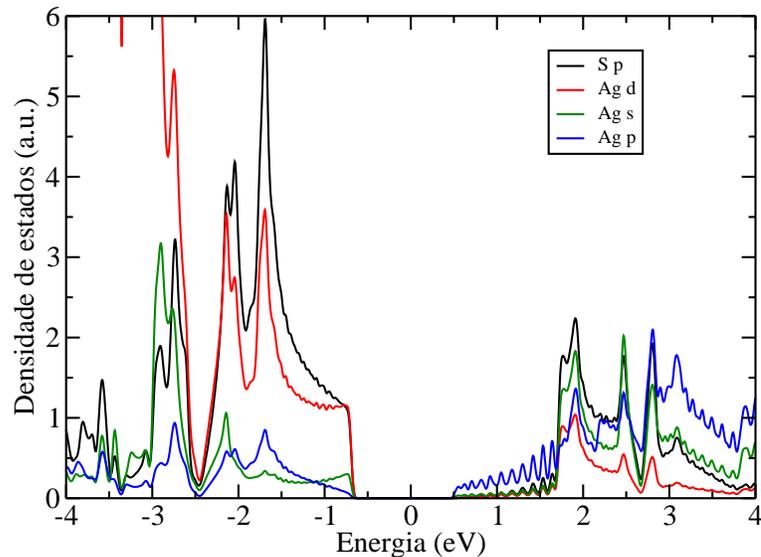


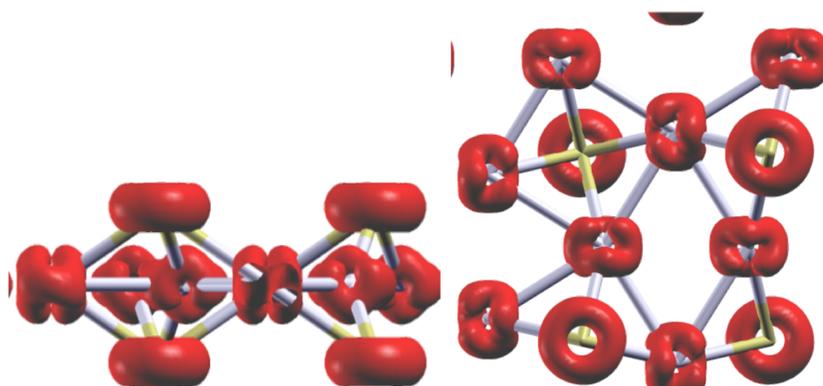
Figura 4.23: Densidade de estados para monocamada de Ag_2S

visíveis também nas isossuperfícies de densidade eletrônica correspondentes ao topo da banda de valência e fundo da faixa de condução (largura de 0,2 eV em ambos) mostradas figura 4.24.

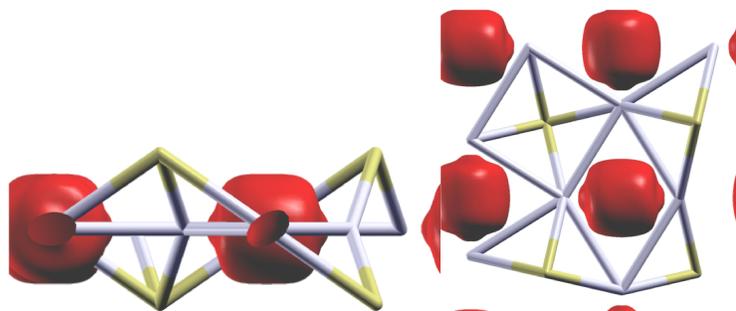
Calculamos a energia de esfoliação desses materiais, assim como no sistema AgSH . Para o sistema de enxofre obtivemos 53 meV/átomo e com o selênio 46 meV/átomo. Lembremos que para o grafite esse valor é de 65 meV/átomo.

4.4.2 Multicamadas Ag_2X ($\text{X}=\text{S},\text{Se}$): propriedades estruturais e eletrônicas

Assim como fizemos para o AgSH , estudamos aqui as consequências do empilhamento das monocamadas obtidas anteriormente em suas propriedades eletrônicas.



(a) Densidade de estados ocupados com isossuperfície de $0,5 \times 10^{-3}$ estados/ $eV\text{\AA}^3$. Vista lateral (esq.) e vista superior (dir.).



(b) Densidade de estados desocupados com isossuperfície de $0,2 \times 10^{-3}$ estados/ $eV\text{\AA}^3$. Vista lateral (esq.) e vista superior (dir.).

Figura 4.24: Densidade de estados locais para a monocamada de Ag_2S

Tabela 4.4: Distância entre planos atômicos nos empilhamentos

Número de camadas	Ag ₂ S (Å)	Ag ₂ Se (Å)
2	1,28	1,17
3	1,23	1,16
4	1,22	1,14
5	1,20	1,12
6	1,20	1,12
7	1,19	1,13
8	1,19	1,02
Camada periódica ($N \rightarrow \infty$)	1,07	1,03

Tabela 4.5: Parâmetros de rede para Ag₂S e Ag₂Se

Número de camadas	Ag ₂ S (Å)	Ag ₂ Se (Å)
1	7,98	7,98
2	8,00	8,02
3	8,00	8,03
4	8,00	8,03
5	8,00	8,05
6	8,00	8,05
7	8,01	8,04
8	8,00	8,08
Camada periódica ($N \rightarrow \infty$)	8,04	8,10

Considerando o tipo AA de empilhamento, listamos na tabela 4.4 as distâncias de equilíbrio entre planos após a relaxação estrutural. Essa distância foi definida como a projeção vertical da distância entre átomos de enxofre ou selênio mais próximos de camadas diferentes. Considerando um extensão (número de camadas que tende ao infinito), o parâmetro de rede na direção z foi avaliado em 3,92 Å e 4,12 Å para S e Se, respectivamente. Os demais são mostrados na tabela 4.5.

Assim como no caso do AgSH, obtivemos resultados interessantes para o comportamento eletrônico das multicamadas. As estruturas de bandas (número de camadas: 1, 2, 7 e ∞) mostradas na figura 4.25 e a tabela 4.6 que mostra os gaps de energia resumem a ideia básica. Novamente, verificamos o fechamento progressivo do gap direto em função do número de camadas: ele cai para quase metade na bicamada e atinge 0,10 eV para 7 camadas.

Aqui também vale a ideia do acoplamento dos estados pela perturbação causada pela interação entre camadas gerando novos estados. O comportamento desses é ilustrado nas isossuperfícies que representam estados ocupados e desocupados (faixa de 0,2 eV nas bandas de valência e condução) para alguns sistemas selecionados, conforme exibido nas figuras 4.26 e 4.27. Mostramos apenas os resultados do sulfeto, pois os do seleneto são bastante similares.

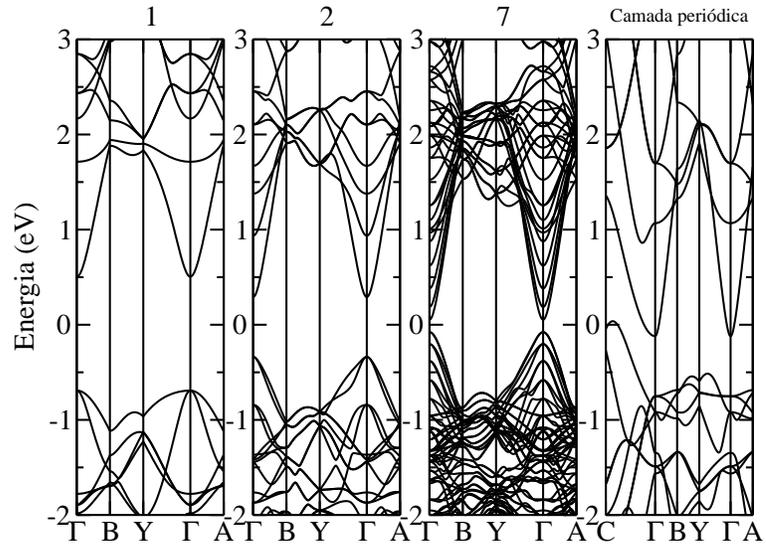
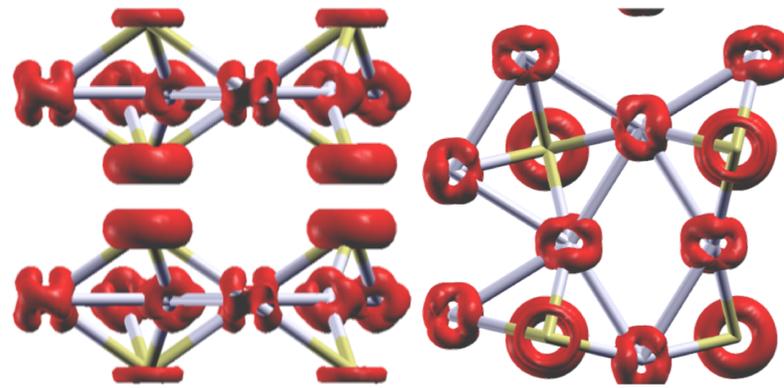


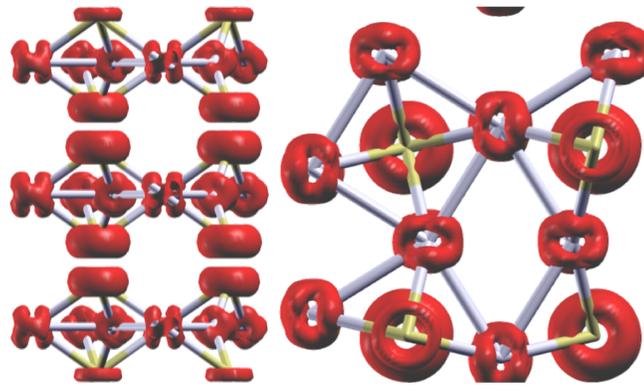
Figura 4.25: Estrutura de bandas do Ag_2S

Tabela 4.6: Gaps eletrônicos para os compostos Ag_2X .

Número de camadas	Ag_2S (eV)	Ag_2Se (eV)
1	1,20	1,14
2	0,63	0,57
3	0,39	0,35
4	0,26	0,24
5	0,19	0,17
6	0,15	0,12
7	0,13	0,10
Camada periódica ($N \rightarrow \infty$)	0,0	0,0



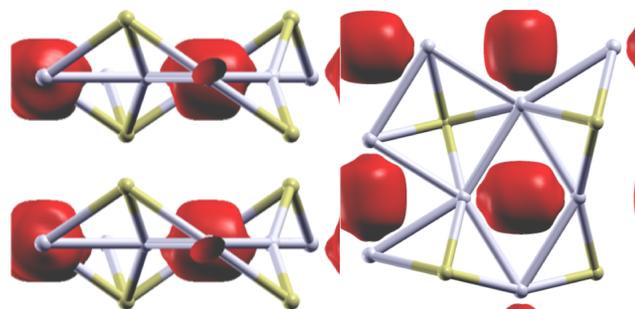
(a) Bicamada em vistas lateral e superior. Isossuperfície: $0,3 \times 10^{-3}$ estados/ $eV\text{\AA}^3$



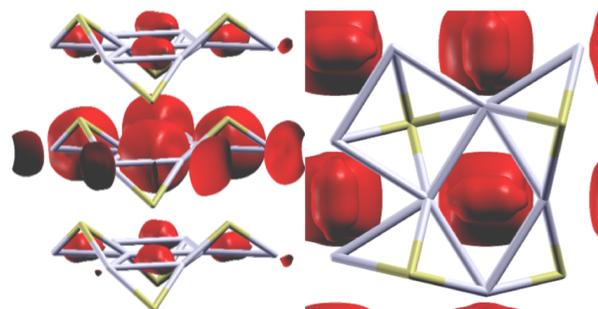
(b) Três camadas em vistas lateral e superior. Isossuperfície: $0,1 \times 10^{-3}$ estados/ $eV\text{\AA}^3$

Figura 4.26: Densidade local de estados ocupados para Ag_2S

Percebemos nas figuras citadas que, para estados ocupados, os estados da parte externa das superfícies migram para o centro do material, como pode ser evidenciado pela diferença do tamanho dos toróides em cima dos átomos de enxofre e selênio. Os estados da prata pouco se alteram. Nos estados acima do nível de Fermi também nota-se um desbalanço na quantidade de estados, como no caso do sistema de 3 camadas. As camadas externas possuem pequenos orbitais tipo p distorcidos, que possuem pontas abauladas em direção à camada do meio. Essa mesma camada possui estados com densidade muito maior em comparação com os anteriores.



(a) Bicamada em vistas lateral e superior. Isossuperfície: $0,04 \times 10^{-3}$ estados/eVÅ³



(b) Três camadas em vistas lateral e superior. Isossuperfície: $0,03 \times 10^{-3}$ estados/eVÅ³

Figura 4.27: Densidade local de estados desocupados para Ag₂S

4.5 Conclusões

Os materiais estudados, AgSH, Ag₂S e Ag₂Se, apresentam características interessantes do ponto de vista acadêmico e tecnológico. Caso sejam corretamente sintetizados, podem surgir como uma nova família de nanomateriais, assim como os dicalcogênios.

Dentre as características encontradas, podemos citar algumas comuns a todos esses materiais bidimensionais:

- São materiais simples e de síntese provável;
- Apresentam-se como empilhamentos de monocamadas;
- São semicondutores que podem ter seus gaps ajustáveis com a quantidade de camadas.

Para o AgSH, temos muitas possibilidades pois o material AgSR já é conhecido há muitos anos, foi caracterizado e é sabido o processo de síntese. Porém, até onde pudemos localizar, não foi aplicado em estudos de nanomateriais e também não foi sintetizado com hidrogênios no lugar do radical químico.

No caso do sulfeto e do seleneto de prata temos um novo material e que possui propriedades estruturais e eletrônicas muito convenientes. Apresenta gap variável e direto, o

que implica em aplicações optoeletrônicas. Pode ser um auxiliar, ou mesmo um substituto, para os dicalcogênios se sintetizado e identificado.

Capítulo 5

Estudo de propriedades ferroelétricas a partir de deformação biaxial e modificações químicas em filmes finos de óxidos binários rocksalt

5.1 Propriedades ferroelétricas de filmes finos de óxidos binários

O estudo de óxidos engloba uma série de materiais como óxidos binários simples e perovskitas (ABO_3), sendo estes uma promessa para novos dispositivos eletrônicos. Mais especificamente estudaremos algumas propriedades do óxido de Bário (BaO). Ele é encontrado em algumas formas alotrópicas sendo a forma rocksalt a mais comum de se encontrar na natureza[68]. O óxido de Bário possui interessantes propriedades eletrônicas e estruturais. Pode ser usado como dispositivo para armazenar NO_3 para catálises[68], é o precursor para o ferroelétrico perovskita $BaTiO_3$ (chamado também de BTO) e também está presente no manto (interior) da Terra. O mais interessante é que esses materiais são (ou podem se tornar) ferroelétricos. Materiais ferroelétricos mantêm uma polarização elétrica permanente e reversível, de maneira similar ao que ocorre a materiais ferromagnéticos. Caso não seja possível inverter a polarização elétrica, o material é classificado como piroelétrico. Além do BTO podemos citar outros materiais ferroelétricos como $PbTiO_3$, $CdTiO_3$ e $KNbO_3$.

Um estudo teórico desenvolvido por Bousquet[69] envolveu a aplicação de compressões em óxidos binários simples como o BaO e o EuO na forma de bulk. Um dos méritos desse trabalho foi observar que óxidos simples poderiam exibir ferroeletricidade comparáveis

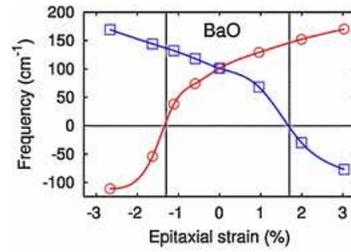


Figura 5.1: Compressão isotrópica em cristal de óxido de bário. Os círculos vermelhos representam os modos A_{2u} e os quadrados azuis representam os modos E_u . Ref.: [69]

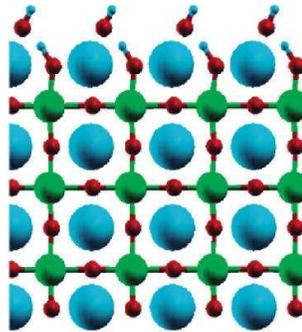


Figura 5.2: Modificação química de superfícies de BTO. Ref.: [71]

aos observados em perovskitas como o BTO devido a deformações. Eles realizaram cálculos por primeiros princípios e constataram que, a partir de uma determinada deformação, os modos ótico do material apresentavam frequências negativas, o que indicaria uma mudança no estado de polarização elétrica no óxido (fig. 5.1).

Outro trabalho relevante na área é relacionado à medidas de polarização elétrica em perovskitas. Nesse trabalho, Garcia e colegas[14] sintetizaram vários filmes finos de BTO e, em condições ambientes, mediram uma polarização elétrica de grande resposta que ficou permanente por um longo tempo (mais de 72 horas). A fim de explicar tal efeito, Bristowe[70] elaborou um modelo em que as moléculas do ambiente, no caso água, seriam responsáveis pela observação realizada. Um fato importante é que a superfície mais externa utilizada nesses cálculos foi a terminada em TiO_2 .

Um outro experimento conduzido por J. Shin, prof. Von Braun e demais colegas[71] estudou a interação de filmes ultrafinos de BTO(001) com água (fig. 5.2). Apesar de similar, eles sintetizaram a superfície externa com BaO exposto, diferente do outro estudo. Em pequenas doses, a exposição dessa superfície à água levou a uma adsorção reversível e não alterou a polarização ferroelétrica observada. Aumentando-se a dose de água, eles observaram hidroxilação irreversível da superfície terminada em BaO que a transformou em não-ferroelétrico.

Nossa proposta de estudo ocorre em parceria com o prof. Von Braun e a profa. Simone Alexandre do Departamento Física. Propomos o estudo de filmes finos de BaO sob

deformação compressiva. A ideia é estudar a distribuição de carga em filme ultrafino de BaO depositado em um substrato com constante de rede um pouco diferente do óxido, o que acarreta o aparecimento de deformação no filme fino. Embora o experimento ainda não tenha sido realizado, temos muitos indícios dos trabalhos apresentados anteriormente de que se a superfície de óxido de bário for sintetizada sob deformação poderíamos observar estados ferroelétricos.

Neste trabalho calculamos propriedades de filmes finos com três e quatro camadas a fim de se entender como o efeito de compressão poderia afetar as propriedades do material. Também realizamos modificações químicas na superfície, e observamos algumas reconstruções.

Resumimos os principais resultados desse trabalho a seguir:

- Sob deformação, observamos deslocamentos antiferroelétricos para três e quatro camadas de óxido de Bário. As camadas tentam compensar os deslocamentos das camadas adjacentes;
- Na ausência de deformação também observamos o mesmo efeito, porém com intensidade reduzida;
- A adição de radicais hidroxila distorce a simetria das camadas dos filmes, possivelmente tornando-os ferroelétricos;
- Uma reconstrução da superfície é observada e níveis próximos ao nível de Fermi são observados.

Detalhes computacionais

Para as seções a seguir, realizamos cálculos de primeiros princípios através da Teoria do Funcional da Densidade[15, 16] (do inglês Density Functional Theory, DFT). Os cálculos foram realizados com o programa SIESTA[4, 5] que utiliza a DFT com pseudo potenciais de norma conservada[6] e bases localizadas dupla- ζ compostas por funções pseudo atômicas de alcance finito aumentadas com orbitais de polarização (chamada de base DZP). Para o funcional de troca e correlação adotamos o funcional GGA (versão PBE)[21] e polarização de spin.

Em todos os cálculos foi adotado o valor de, no mínimo, 300 Ry para a divisão do espaço real. O esquema de Monkhorst-Pack[43] para a escolha dos pontos da rede recíproca é utilizado e o número deles sempre foi convergido até que a energia total não variasse mais que 1 meV . Nos cálculos de otimização de estruturas a tolerância para a força máxima foi

de $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$. Todos os sistemas são periódicos no plano xy, sendo que o eixo z é a dimensão finita. O espaço de vácuo para a dimensão finita foi de 12.8 \AA ou maior.

No caso do átomo de Bário temos um detalhe a respeito dos pseudo potenciais. Existe uma grande sobreposição dos estados de caroço e de valência. Por isso, os elétrons dos orbitais¹ $5s$ e $5p$ serão inclusos no cálculo como elétrons de valência[72]. Para demais elementos, cada caso será apresentado conforme necessário.

5.2 Propriedades estruturais e eletrônicas do óxido de Bário

O óxido de Bário é um material com simetria do cloreto de sódio(NaCl) ou rock salt, portanto, cúbica. Seu parâmetro de rede tem comprimento de 5.52 \AA [73], e podemos ver na figura 5.3 a representação desse material. Utilizamos a célula mínima para determinar as propriedades do bulk. Após cálculos de otimização obtivemos o valor de 5.56 \AA para o parâmetro de rede, com menos de 1% de erro em relação ao valor experimental.

Uma das características de óxidos é que eles apresentam um gap relativamente grande em suas estruturas de bandas. Seguindo essa tendência, o óxido de Bário possui um gap experimental de 4.8 eV [74], e valores teóricos com a aproximação DFT(LDA) leva a um valor de 1.75 eV [72], este último sendo avaliado com constante de rede fixada no valor experimental. No nosso formalismo, obtivemos um valor de 2.05 eV .

A diferença nos valores de gap é um problema diagnosticado em cálculos LDA e GGA (na página 19). O que ocorre é que os funcionais acima mencionados permitem uma ocupação fracionária de orbitais localizados, pois nessa configuração a energia total é mais

¹Lembrando que a estrutura de níveis do Bário é: $[\text{Xe}] 6s^2$

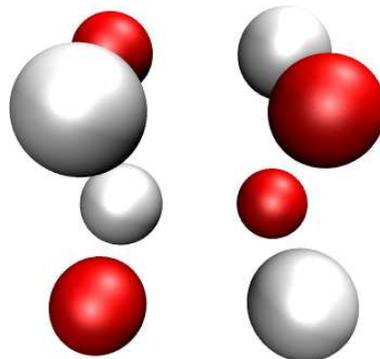


Figura 5.3: Estrutura NaCl do óxido de Bário. Os átomos claros (vermelhos) são Bário (Oxigênio).

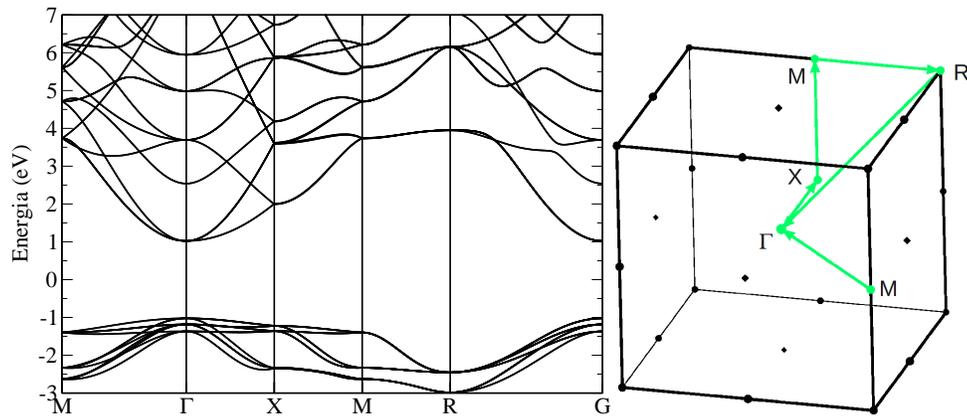


Figura 5.4: Estrutura de bandas do BaO bulk (esq). Representação dos pontos de alta simetria na zona de Brillouin (dir).

baixa. Isso acontece devido a um problema famoso chamado de descontinuidade do gap. Na figura 5.4 vemos a estrutura de bandas do BaO nas direções de alta simetria.

Na sequência, analisamos as propriedades de filmes finos de óxido de Bário sujeitos a uma deformação compressiva biaxial.

5.3 Aplicação de deformação compressiva em filmes finos de BaO(001)

5.3.1 Modelos adotados

No estudo de deformação biaxial em filmes de óxido de Bário, os modelos adotados são compostos por filmes de 3 e 4 camadas de BaO(001) com a célula unitária periódica no plano xy . Os cálculos foram realizados sem e com a presença de substratos.² Nesse caso, simulamos um substrato como duas camadas extras de BaO com átomos fixos. Estudamos o efeito do aumento da espessura de substrato e verificamos que as duas camadas foram suficientes para descrever o material. Assim, obtivemos uma superfície em contato com um substrato e outra com o vácuo. O espaço de vácuo foi cuidadosamente escolhido conforme explicado anteriormente.

Para a aplicação de deformação, adotamos a metodologia de se expressar as coordenadas dos átomos em função dos parâmetros de rede do óxido. Isso feito, basta escalar as componentes dos vetores basais (plano xy), dado que eles possuem simetria quadrada (lembrando-se que o BaO é um material cúbico). Assim, aplicamos a deformação com valo-

²Essa escolha foi feita a partir da possibilidade de síntese desses filmes pelo Prof. Von Braun Nascimento, do próprio Depto. de Física.

res entre 0% (sem deformação) até 7,5% de seu valor de equilíbrio. Os valores de corrugação (distorção das posições atômicas no mesmo plano) e da distância entre planos são medidos na direção z , dado que no plano xy as posições são dadas por vetores fixos. Definimos aqui a distância entre camadas como a distância entre as posições média dos átomos em uma mesma camada.

5.3.2 Propriedades estruturais e ferroelétricas

Começamos com o sistema de três camadas livres. Queremos entender como a quebra de simetria com a presença de um substrato pode alterar as propriedades estruturais do óxido de bário. Porém, precisamos saber como a estrutura do óxido se comporta no vácuo. Otimizamos a estrutura do óxido de bário como pode ser visto na figura 5.5, e calculamos os valores de corrugação e da distância entre os planos da superfície em função da deformação compressiva aplicada.

Os átomos de oxigênio nas camadas exteriores da superfície tendem a se aproximar da camada intermediária, enquanto os átomos de bário se deslocam no sentido de sair da superfície. Isso acontece nas duas superfícies. A camada intermediária apresenta valores de corrugação muito pequenos em comparação com as camadas externas e independentes da deformação aplicada. A distância entre as camadas também aumenta consideravelmente, com as camadas externas apresentando as mesmas características.

Do ponto de vista de efeitos ferroelétricos, estamos vendo duas maneiras de se compensar as distorções ferroelétricas. Como as superfícies estão livres, ocorre uma compensação das polarizações elétricas nos dois casos. Podemos pensar em um vetor de polarização no eixo z devido ao desbalanço de cargas entre o bário e o oxigênio. Considerando o oxigênio como carga negativa e o bário positiva, teríamos um vetor apontando para o eixo z positivo na camada 3 e um vetor negativo para a camada 1. A camada 2 apresenta distorção desprezível. Como as distorções possuem os mesmo valores, podemos verificar que a polarização total é nula. O sistema apresenta um ordenamento antiferroelétrico.

Para a superfície com quatro camadas (figura 5.6) já podemos observar algumas modificações em relação a de três. A distorção no plano ocorre em todas as camadas, porém as camadas 1 e 4 (externas), e 2 e 3 (internas) possuem comportamentos diferenciados. Isso ocorre porque as camadas externas apresentam distorções tais que os oxigênios tendem a entrar na superfície e os átomos de bário tendem a sair. Nas camadas internas ocorre o oposto e em menor intensidade. A distância entre planos apresenta duas características, pois ocorre uma espécie de dimerização das camadas. As distâncias d_{12} e d_{34} permanecem constantes enquanto a distância d_{23} aumenta bastante durante a deformação. Como o número de camadas é par, não pudemos observar tal efeito com 3 camadas.

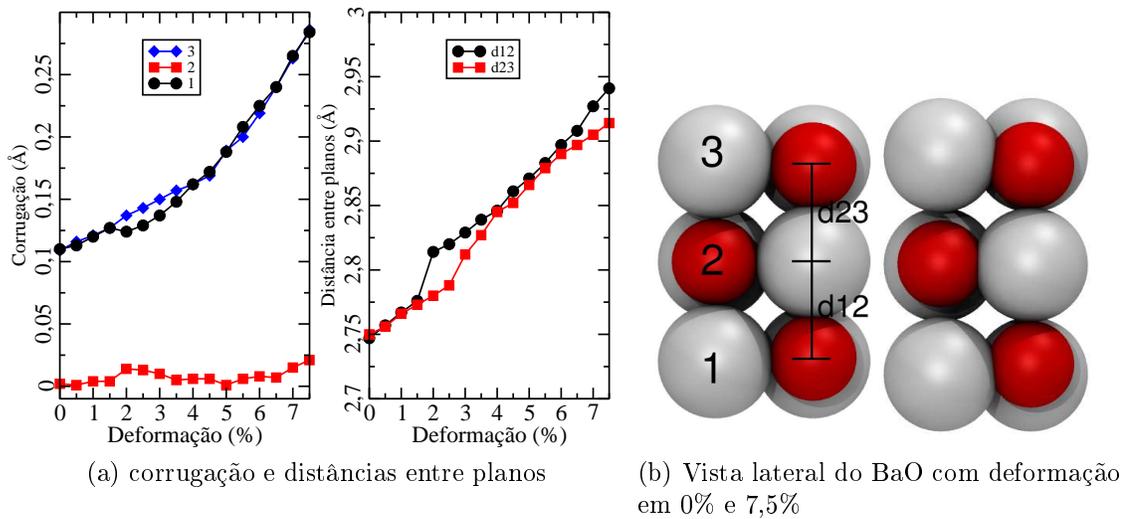


Figura 5.5: Deformação aplicada no sistema de 3 camadas sem substrato. Trata-se de uma deformação compressiva.

Para 4 camadas essa organização das polarizações é semelhante. Como as camadas estão distorcidas de maneira alternada, também podemos utilizar essa explicação da anulação da polarização total. O vetor polarização para a camada 1 é voltada para z negativo e da camada 2, positivo. A camada 4 possui polarização positiva e a 3, negativa. Novamente, a polarização total é nula e temos, mais uma vez, um sistema antiferroelétrico. O mais interessante é que as camadas 1 e 2, e 3 e 4, apresentam um separação crescente com o aumento de deformação. A distância d_{23} aumenta bastante, ao contrário das demais. Aparentemente o efeito de se cancelar a polarização localmente em pares de camadas é mais forte que se separar as camadas individualmente, como no caso do sistema de anterior. Um outro detalhe é que nos dois casos podemos observar que para a deformação nula, a corrugação não é nula.

Com a compreensão dos efeitos para as superfícies livres, nos perguntamos qual seria o efeito de uma assimetria nesse sistema quando ocorrer a inclusão de um substrato fixo. Introduzimos um substrato fixo composto por 2 camadas do óxido de bário, nas quais não era permitido qualquer movimento durante as otimizações. As posições desses átomos fixos eram modificadas a fim de criar uma deformação, simulando um substrato que induz uma deformação da rede. A partir desse ponto, as camadas serão numeradas da camada com menor coordenada z para a maior. Assim, os substratos serão sempre camadas 1 e 2. Para mostrar que eles não contribuem com nenhuma polarização espúria, as distorções são sempre mostradas como nula na relações de corrugação em função da deformação compressiva.

Para três camadas vemos que a presença do substrato é capaz de alterar os tipo de distorções, corrugação, observadas anteriormente. As camadas 3 e 5, que eram similares

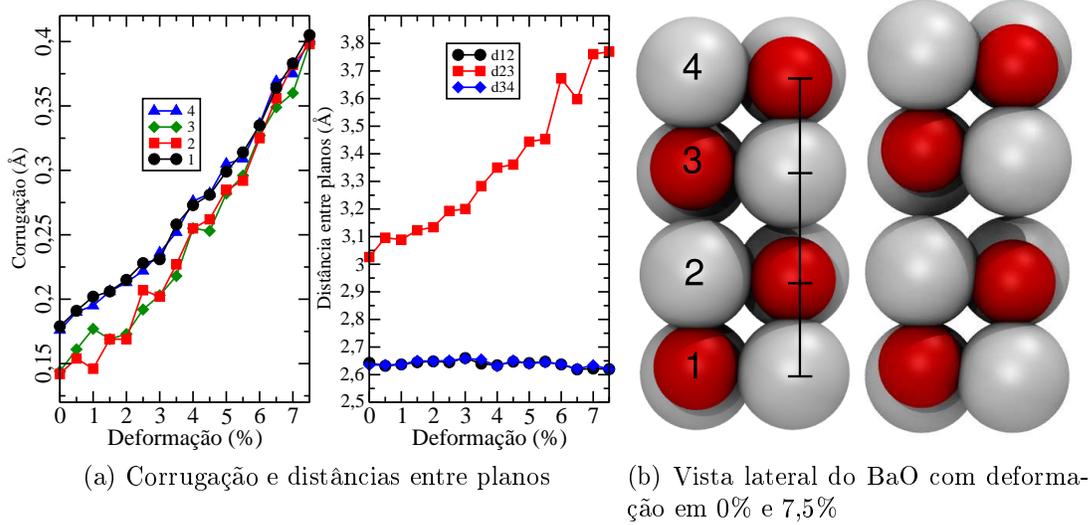


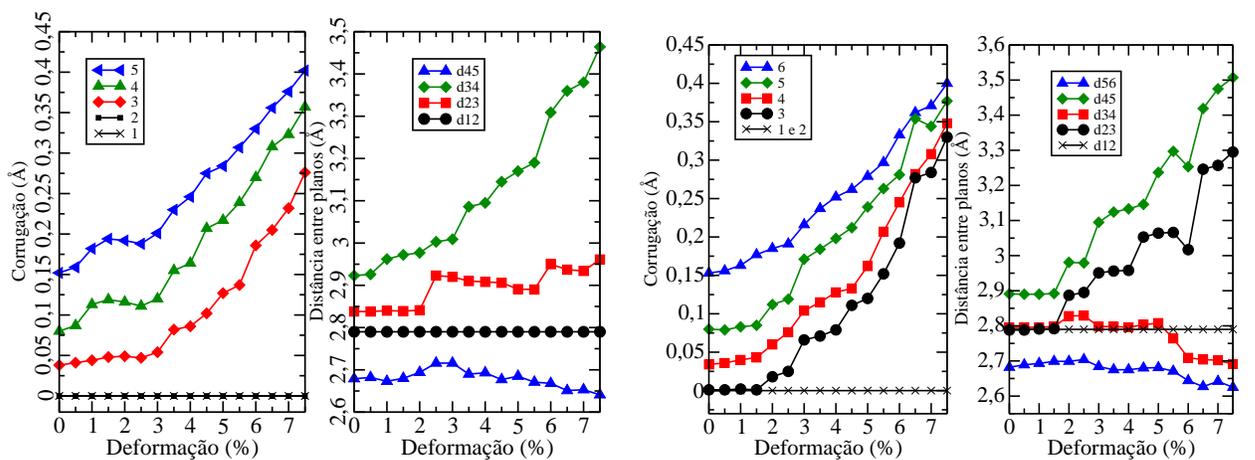
Figura 5.6: Deformação aplicada no sistema de 4 camadas sem substrato. Trata-se de uma deformação compressiva.

às camadas 1 e 3, do modelo anterior, apresentam distorções para a mesma direção no eixo z . Para compensar a distorção da camada 5, a mais externa, a quarta camada se distorce para o lado oposto, porém não é capaz de anular completamente o efeito da polarização elétrica. Quanto à distância entre os planos também observamos alguma mudanças. A distância d_{45} quase não se altera, indicando a mesma dimerização que ocorre na sistema de 4 camadas. A distância d_{34} aumenta consideravelmente de maneira linear enquanto a distância d_{23} aumenta em degraus aos 2,5% e aos 6% de compressão.

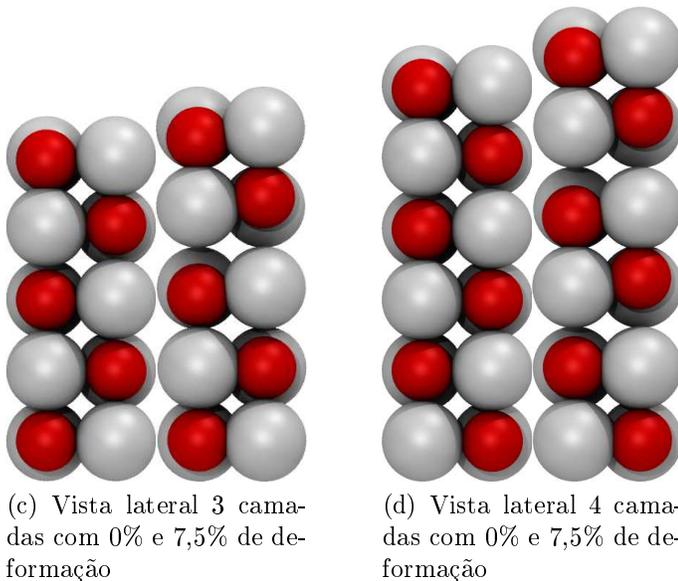
Aumentando-se para 4 camadas, também podemos observar algumas similaridades e mudanças. A corrugação dos pares de camadas 3 e 4, e 5 e 6, possuem valores próximos, porém não são capazes de se cancelar. As distorções das camadas 5 e 6 possuem os valores maiores e as camadas 3 e 4 também necessitam de deformações acima de 1,5% para ter valores expressivos de corrugação. Podemos observar também que a dimerização das camadas 3 e 4, e 5 e 6 segue padrão similar ao sistema sem substrato, as distâncias d_{34} e d_{56} não sofrem alterações expressivas. As distâncias d_{23} e d_{45} aumentam significativamente a partir 1,5%. Nesse caso parece que o substrato serve como uma resistência extra na deformação das camadas. Assim como sistema sem substrato, observamos valores de corrugação não nulos para as camadas 3, 4 e 5 no sistema de três camadas e nas camadas 4, 5 e 6, no sistema de 4 camadas.

Com relação aos efeitos ferroelétricos, as distorções indicam que existe uma compensação de polarizações do tipo antiferroelétrico, porém elas não são totalmente canceladas.

Para checar a resposta elétrica desses óxidos, realizamos a aplicação de campos



(a) Corrugação e distâncias entre planos - 3 camadas (b) Corrugação e distâncias entre planos - 4 camadas



(c) Vista lateral 3 camadas com 0% e 7,5% de deformação

(d) Vista lateral 4 camadas com 0% e 7,5% de deformação

Figura 5.7: Deformação em 3 e 4 camadas de BaO com substrato. Trata-se de uma deformação compressiva.

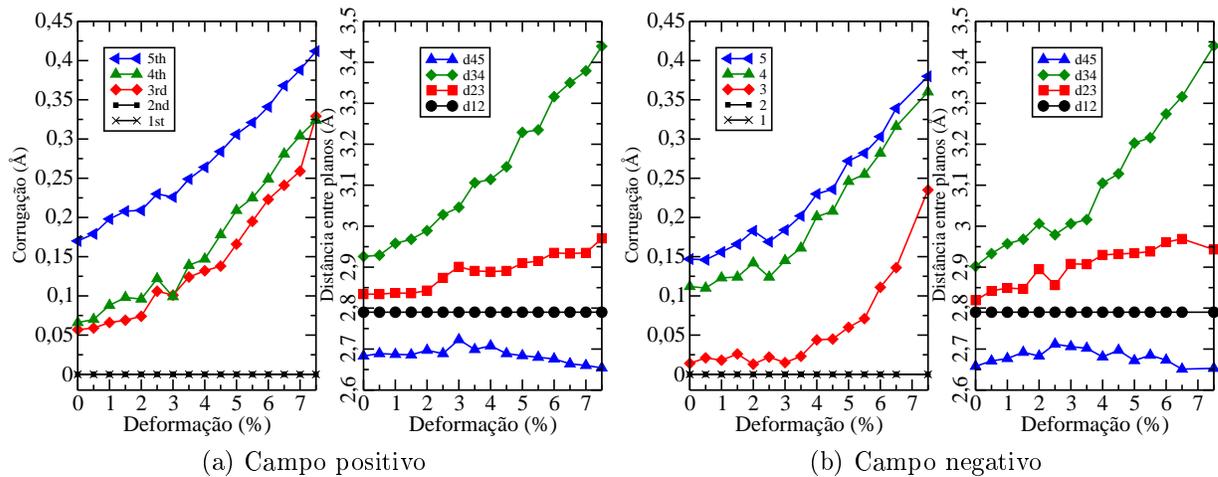


Figura 5.8: Aplicação de campo elétrico externo. Campo positivo se refere ao sentido $+z$ e negativo $-z$. Trata-se de uma deformação compressiva.

externos perpendiculares à superfície. Os campos foram aplicados com uma intensidade de $0.1 \text{ V}/\text{Å}$ para o sistema de 3 camadas. Na figura 5.8 podemos ver que apenas a corrugação é afetada pelos campos. O campo positivo reforça a camada mais externa, pois se alinha com a polarização, enquanto as outras duas camadas possuem polarizações que praticamente se anulam. Com o campo negativo as camadas 4 e 5 quase se anulam, com a camada 3 pronunciando sua polarização a partir de 4% de deformação. As distâncias entre as camadas permanecem inalteradas. Isso mostra justamente que a distorção gera polarizações ferroelétricas e que elas são ajustáveis.

5.4 Modificação química de filmes finos de BaO(001)

Como citado anteriormente, existem estudos em que a modificação química da superfície de perovskitas é realizável. Essas alterações químicas promovem mudanças estruturais e eletrônicas. Estudamos aqui alterações químicas com hidroxilas e oxigênio atômico. No caso das hidroxilas, pensamos que a adição desses radicais poderia suprimir as propriedades ferroelétricas do material.

Os modelos adotados consistiam em utilizar a mesma célula do sistema de 3 camadas de óxido com um substrato. Em cima de cada bário da superfície livre foi colocado um radical. Infelizmente, no caso do oxigênio, esse cálculo apresentou grandes dificuldades de convergência e não foi possível determinar suas propriedades. Uma das causas desse problema pode ser atribuído às ligações pendentes da superfície e que não ficam estáveis com a saturação completa de oxigênios.

No caso das hidroxilas, conseguimos otimizar a estrutura no sistema em que consideramos apenas a célula básica de repetição no plano. Na figura 5.9 podemos ver como a hidroxila altera a geometria do BaO. Podemos observar uma distorção por todo o material ao longo do eixo z . Realizamos um estudo de aplicação de deformação, e não observamos modificações apreciáveis nesses resultados. Para verificar se tal modificação estrutural realmente está correta, refizemos o cálculo com uma superfície duplicada no plano xy . Tal estrutura será chamada de 2×2 .

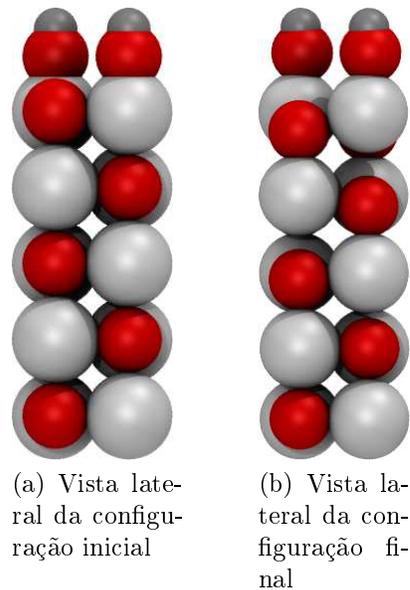


Figura 5.9: Superfície 1×1 com hidroxilas

Após a otimização verificamos que o resultado inicial não estava correto. No sistema 2×2 ocorreu uma reconstrução da primeira camada da superfície e as demais camadas permaneceram com a distorção. Observamos na figura 5.10 como ocorre tal reconstrução, na ausência de deformação aplicada, por exemplo. As hidroxilas estão, inicialmente, na posição top do bário. Elas se movimentam para a posição bridge, entre dois bários, e depois se encaixam no interstício entre o oxigênio e o bário. Durante esse movimento da hidroxila, o bário e o oxigênio da superfície se movimentam e formam uma rede hexagonal ao final da otimização. Na vista lateral percebemos que antes dos oxigênios se movimentarem, a rede sofre uma expansão no eixo z . Depois ocorre o acomodamento das hidroxilas e dos átomos do óxido. Um fato importante é que se analisarmos quais os átomos estão na parte inferior da camada de oxigênios reconstruída, podemos perceber que eles sentem potenciais diferentes entre si. Isso mostra que esse reconstrução somente poderia ocorrer num sistema 2×2 .

Essa rede hexagonal ocorre em três camadas e cada um dela se posiciona em alturas diferentes. Para essa primeira camada de óxido com hidroxilas, temos um empilha-

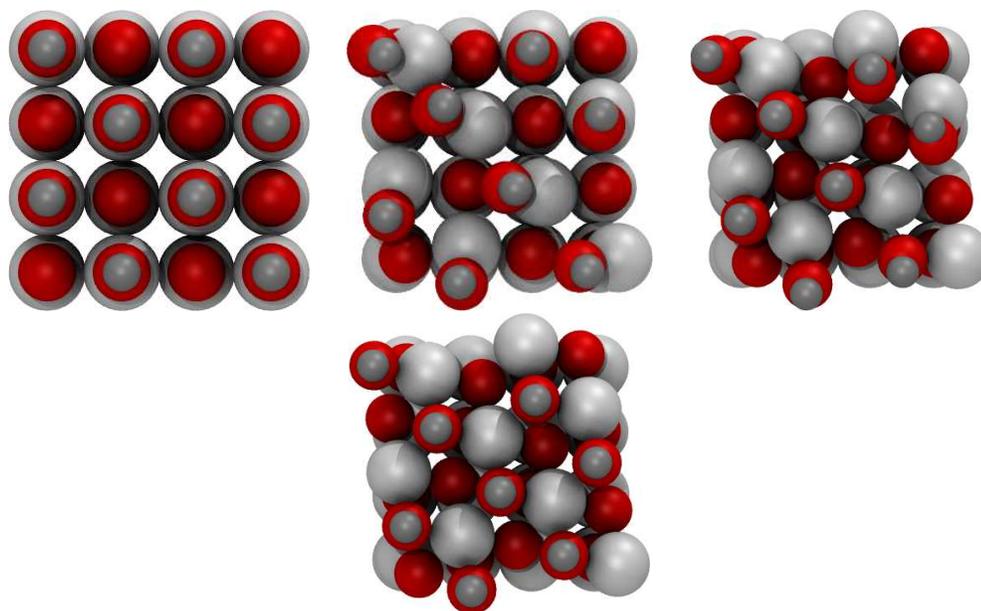


Figura 5.10: Reconstrução da superfície 2×2 , vista superior

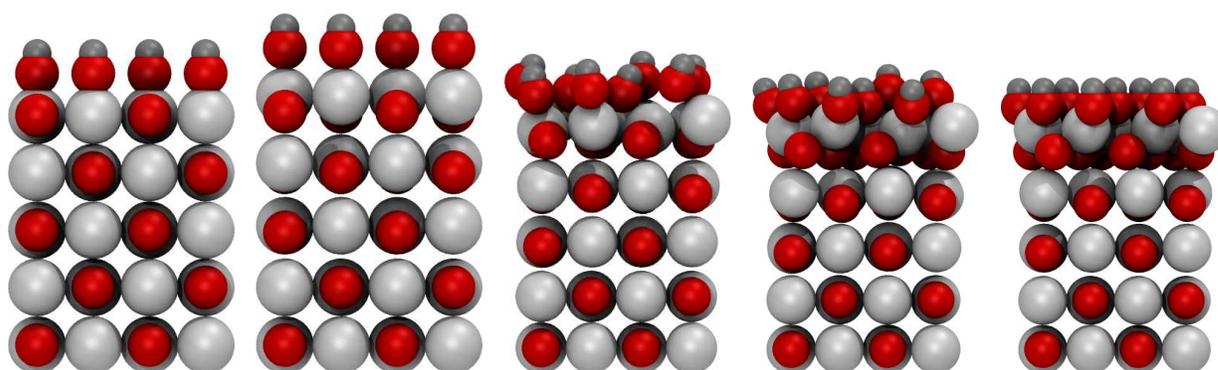


Figura 5.11: Reconstrução da superfície 2×2 , vista lateral

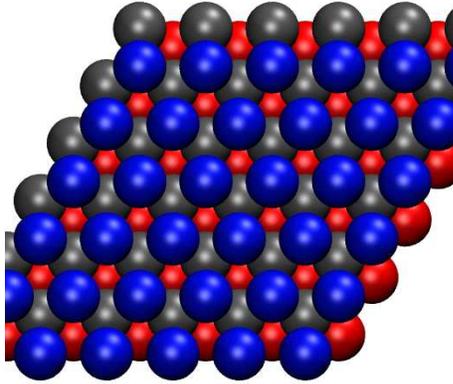


Figura 5.12: Empilhamento fcc(111)

mento do tipo ABC. Se olharmos para uma superfície fcc(111) podemos facilmente entender o empilhamento.

Em deformações acima de 5% a reconstrução não foi observada e, até tal limite, todas as geometrias são bastante semelhantes. Para verificar mais uma vez tal resultado, replicamos 2×2 otimizada, novamente, e obtivemos uma célula 4×4 . Nesse caso o resultado não se alterou.

Uma outra variável que levamos em consideração foi a espessura do filme. Gostaríamos de saber se essa reconstrução é um efeito do filme ser nanométrico e efeitos de superfície serem os responsáveis por tal reconstrução. Realizamos cálculos de 4 a 15 camadas de óxido, excluindo-se o substrato, e sempre observamos tal reconstrução. A maior camada possuía pouco mais de 4 nm de espessura, e, infelizmente, não conseguimos determinar qual a espessura em que efeitos de bulk poderiam sobrepujar a reconstrução da superfície.

Um outro questionamento válido seria a respeito da universalidade dessa reconstrução. Poderíamos vê-la em outros óxidos semelhantes ao BaO? Testamos diversos materiais, dentre eles os componentes vizinhos do Bário na coluna 2A da tabela periódica: MgO e SrO. Testamos ainda FeO e TiO. Nenhum desses materiais sofreu uma reconstrução. Na realidade, eles não chegaram a estabelecer uma ligação química com a hidroxila, como o óxido de bário.

5.5 Conclusões

No estudo que desenvolvemos a respeito do óxido de bário demonstramos que se sintetizarmos filmes finos com a simetria cúbica, efeitos advindos de polarizações ferroelétricas poderiam ser encontrados. O efeito de deformação compressiva, que pode ser gerada experimentalmente através da escolha de substratos convenientes, desempenha papel preponderante nas características ferroelétricas do material. O número de camadas do óxido também é um fator

importante, aumentando ou diminuindo as polarizações elétricas. No material investigado acreditamos ter encontrado uma fase antiferroelétrica que não se cancela completamente.

A funcionalização da superfície do óxido com hidroxilas acarretou numa reconstrução da primeira camada. Essa camada reconstruída possui características de um material fcc(111). O restante da superfície também sofreu uma distorção na qual todas as camadas possuíam uma polarização ferroelétrica na mesma direção. Apesar de investigar filmes com uma espessura relativamente grande, em relação à cálculos atomísticos, não encontramos uma espessura que impedia a reconstrução. Não encontramos, também, outro óxido que pudesse repetir a mesma reconstrução, isso poderia ser uma fenomenologia apenas observável no óxido de Bário.

Parte IV

Conclusões e perspectivas

A diminuição da escala dos materiais é fator preponderante na formação de novas estruturas. Os trabalhos apresentados nesta tese relacionam-se com esta ideia. Nossas previsões, a respeito das moléculas de oxigênio, indicam que se conseguirmos sintetizar nanotubos de carbono bem estreitos e preenchê-los com moléculas de O_2 , poderíamos observar uma fase unidimensional do oxigênio molecular. Vimos que esse conjunto, nanotubo e moléculas, é capaz de apresentar uma formação espontânea de aglomerados moleculares de oxigênio, os quais são relacionados à fase cristalina de alta pressão ε . Suas propriedades eletrônicas são interessantes e podem ser úteis na modulação das propriedades do nanotubo. Assim como o nosso estudo revelou uma nova fase do oxigênio, experimentos um pouco mais antigos indicam que a água confinada dentro de nanotubos pode apresentar a forma de gelo. Com esses exemplos, outro estudo que pode ser proposto é o preenchimento de nanoestruturas com outras moléculas que apresentem fases de alta pressão com propriedades interessantes, como a amônia. A amônia é uma substância comum de se encontrar na natureza e em processos químicos, biológicos e industriais. Assim como o caso do oxigênio, experimentos mostram que a amônia sob altas pressões apresenta caráter iônico. Novamente aventamos a possibilidade de que tal efeito de nanoconfinamento possa existir e que moléculas simples possam interagir de maneiras não-convencionais com nanoestruturas conhecidas.

No outro estudo, mostramos que, caso sejam sintetizados, materiais compostos por prata, enxofre e selênio podem formar camadas com propriedades estruturais e eletrônicas interessantes. Com a estequiometria AgS , vimos que existem materiais já sintetizados, nos quais a prata e o enxofre se ligam em um rede hexagonal, com o enxofre ligado a um radical químico. Nossa proposta envolveu a troca de radical por hidrogênios. Ao empilharmos esses materiais observamos uma diminuição do gap e uma transição semiconductor-metal para um dos materiais estudados. Com a estequiometria Ag_2X , conseguimos obter materiais bidimensionais que poderiam se organizar em camadas. As estruturas mais estáveis teriam simetria quadrada e observamos uma modificação drástica no valor do gap com o empilhamento de camadas.

Podemos ver que a alteração da estequiometria e a escolha de átomos convenientes pode abrir uma porta na pesquisa por novos materiais bidimensionais. Esse estudo permite diversas perspectivas como o estudo de propriedades ópticas das camadas, sua reatividade com outras moléculas e a troca de espécies químicas tanto do metal quanto do calcogênio. O empilhamento de heteroestruturas também é uma possibilidade de estudo, juntamente com adição de efeitos de spin-órbita no hamiltoniano eletrônico. Efeitos de polarização de vales poderiam ser observados com a mistura desses dois ingredientes. Sabemos que esses materiais podem apresentar esse tipo de característica que merece ser investigada mais a fundo.

As previsões acerca das propriedades estruturais de filmes finos do óxido de bário

mostraram que efeitos de deformação compressiva poderiam alterar as propriedades ferroelétricas desse material. Como a polarização ferroelétrica advém das distorções atômicas nos planos do filme fino, vemos ser possível modificar a polarização do material ao colocá-lo em substratos convenientes. Vimos também que o aumento da deformação biaxial acarreta diretamente na intensidade das distorções da rede, e que esse material possui distorções do tipo antiferroelétrico. As camadas adjacentes tentam cancelar as polarizações mais próximas a fim de diminuir a energia total do sistema. A introdução de um substrato foi capaz de induzir uma assimetria nas distorções e, conseqüentemente, nas polarizações ferroelétricas. Como o óxido possui uma superfície bastante reativa, adicionamos hidroxilas a fim de verificar como a superfície poderia ser alterada. Observamos uma reconstrução tipo fcc(111) bastante interessante. Estudamos alguns materiais diferentes do BaO, mas não conseguimos observar uma reconstrução do mesmo tipo. Isso não impede que outros óxidos também possuam essa fenomenologia.

Esperamos que nossas predições possam guiar e motivar trabalhos experimentais nessa área. Porém, as perspectivas desse trabalho estão além disso. Estudamos filmes finos de 3 e 4 camadas e a adição de mais camadas poderia confirmar uma tendência observada no ordenamento antiferroelétrico. Outras moléculas poderiam ser adicionadas à superfície do BaO para checar sua reatividade a gases diferentes. Com relação à reconstrução da superfície, notamos que a camada ligada às hidroxilas apresenta simetria hexagonal. Uma perspectiva interessante, nesse contexto, seria o estudo sistemático de óxidos bidimensionais advindos dessa estrutura, ligados a oxigênio, hidroxilas e demais radicais.

Para as considerações finais gostaríamos de enfatizar que a investigação de propriedades de nanomateriais é um ramo muito fértil da Física dos Materiais e que permite uma ampla gama de pesquisas e estudos. Pudemos observar fenômenos presentes na escala nanométrica em vários níveis de dimensionalidade através de cálculos por primeiros princípios e de resultados experimentais prévios. Esperamos que nossas contribuições sirvam de guia para experimentais e iniciantes da comunidade científica.

Referências

- [1] Kroto, H.W., Smalley, R.E., Curl, R.F., O'Brien, S.C. & Heath, J.R. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162-163 (1985).
- [2] Popov, A. A., Yang, S., Dunsch, L., *Chemical Reviews* 113 (8), 5989-6113 (2013).
- [3] Zhang, X., Yin, F., Palmer, R.E., Guo, Q., *Surface Science* 602, 885-892 (2008).
- [4] Bruch, L., Diehl, R., Pascual, J., Li, H., Franke, K., *Physical Review B* 80, 085413 (2009).
- [5] Pai, W.W. et al, *Physical Review Letters* 104, 036103 (2010).
- [6] Jin, W., Dougherty, D.B., Cullen, W.G., Robey, S., Reutt-Robey, J.E., *Langmuir* 25, 9857-9862 (2009).
- [7] Iijima, S., *Nature*, 354, 56 (1991).
- [8] Shulaker, M.M. et al., *Nature* 501, 526-30 (2013).
- [9] Massote, D. V. P., Mazzoni, M. S. C., *J. Phys. Chem. C* 118 (42), pp 24741–24745 (2014).
- [10] Novoselov, K. S., Geim, A. K. , S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [11] Wallace, P. R., *Phys. Rev.* 71, 622 (1947)
- [12] Engler, M., Ruisinger, B., *Process Engineering* 12, 49-53 (2007).
- [13] Lembke, D., Bertolazzi, S., Kis, A., *Accounts of Chemical Research* **48** (1), 100-110 (2015).
- [14] Garcia, V., Fusil, S., Bouzehouane, K., Enouz-Vedrenne, S., Mathur, N. D., Barthelemy, A., Bibes, M., *Nature* 460, 81-84 (2009).

- [15] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [16] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [17] Becke, Axel D., *The Journal of Chemical Physics*, 140, 18A301 (2014)
- [18] Levy, M., *PNAS* 76 (12) 6062-6065 (1979).
- [19] Lieb, E. H., in *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, (Plenum, New York, 1985).
- [20] Ceperley, D., *Phys. Rev. B.* **18**, 3126 (1978).
- [21] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [22] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401 (2004).
- [23] Román-Pérez, G., Soler, J. M., *Phys. Rev. Lett.* 103, 096102 (2009).
- [24] Klimeš, J., Bowler, D. R., Michaelides, A., *Phys. Rev. B* 83, 195131 (2011).
- [25] Perdew, J. P., Parr, R. G., Levy, M., Balduz Jr., J. L., *Phys. Rev. Lett.* 49, 1691 (1982)
- [26] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M., *The Journal of Chemical Physics*, 118, 8207-8215 (2003)
- [27] Elstner, M., Porezag, D., Jungnickel, G., Elsner, J., Haugk, M., Frauenheim, T., Suhai, S., Seifert, G., *Phys. Rev. B* 58, 7260 (1998).
- [28] Ordejón, P., Artacho, E., Soler, J. M., *Phys. Rev. B* **53**, 10441, (1996).
- [29] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- [30] Kresse, G., Furthmüller, J., *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [31] Aradi, B., Hourahine, B., Frauenheim, T., *J. Phys. Chem. A*, 111(26):5678 (2007)
- [32] Chopra, N.G. et al. Boron-nitride Nanotubes. *Science* **269**, 966-967 (1995).
- [33] Pederson, M. R.; Broughton, J. Q. Nanocapillarity in Fullerene Tubules. *Phys. Rev. Lett.* 69, 2689–2692 (1992)

- [34] Ajayan, P. M.; Iijima, S. Capillarity-Induced Filling of Carbon Nanotubes. *Nature* 361, 333–334 (1993)
- [35] Pupysheva, O. V., Farajian, A. A., Yakobson, B. I., *Nano Letters* 8 (3), 767-774 (2008)
- [36] Gao, H., Kong, Y., Cui, D., Ozkan, C. S., *Nano Letters* 3 (4), 471-473 (2003)
- [37] Ran, K., Mi, X., Shi, Z. J., Chen, Q., Shi, Y. F., Zuo, J. M., *Carbon*, 50 (15), 5450-5457 (2012)
- [38] Diniz, E. M., Nunes, R. W., Chacham, H., Mazzoni, M. S. C., *Phys. Rev. B* 81, 153413 (2010).
- [39] Kurotobi, K., Murata, Y., *Science* 333, 613-616 (2011).
- [40] Kolesnikov, A. I., Zanotti, J.-M., Loong, C.-K., Thiyagarajan, P., Moravsky, A. P., Loutfy, R. O., Burnham, C. J., *Phys. Rev. Lett.* 93, 035503 (2004).
- [41] Hamann, D. R., Schlüter, M., Chiang, C., *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [42] Troullier, N., Martins, J. L., *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [43] Monkhorst, H. J., Pack, J. D., *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192 (1976).
- [44] Nosé, S., *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [45] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M. , Van Gunsteren, W. F., Dinola, A., Haak, J. R., *J. Chem. Phys.*, 81(8):3684–3690, (1984).
- [46] Freiman, Y. A., Jodl, H. J., *Physics Reports* 401, 1–228 (2004)
- [47] Crespo, Y., Fabrizio, M., Scandolo, S., Tosatti, E., *PNAS* 111 (29) 10427-10432 (2014).
- [48] Ma, Y., Oganov, A., Glass, C., *Physical Review B* 76, 064101 (2007)
- [49] Weck, G. Desgreniers, S. Loubeyre, P. Mezouar, M., *Physical Review Letters* 102, 064101 (2009)
- [50] Fujihisa, H., et al, *Physical Review Letters* 97, 085503 (2006)
- [51] Lundegaard, L. F., Weck, G. M., et al, *Nature* 443, 085503 (2006)
- [52] Steudel, R., Wong, M. W., *Angewandte Chemie* 46, 11, 1768-71 (2007)
- [53] Bartolomei, M. et al. *Physical Review B* 84, 092105 (2011)

- [54] García-Revilla, M. A., Francisco, E., Pendás, A. M., Recio, J. M., Bartolomei, M., Hernández, M. I., Campos-Martínez, J., Carmona-Novillo, E., Hernández-Lamonedá, R., *Journal of Chemical Theory and Computation* 9 (5), 2179-2188 (2013)
- [55] Fujiwara, A.; Ishii, K.; Suematsu, H.; Kataura, H.; Maniwa, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y. Gas Adsorption in the Inside and Outside of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 336, 205– 211 (2001)
- [56] Watanabe, K., Taniguchi, T., Kanda, H., *Nature Materials* 3, 404–409 (2004)
- [57] Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B., Aufray, B. *Appl. Phys. Lett.* 97, 223109 (2010)
- [58] Mahatha, S. K., Moras, P., Bellini, V., Sheverdyeva, P. M., Struzzi, C., Petaccia, L., Carbone, C., *Phys. Rev. B* 89, 201416(R) (2014)
- [59] Wanglin Lu et al, *Nano Research* 7 (6) 853-859 (2014)
- [60] Li, L., Lu, S.-z., Pan, J., Qin, Z., Wang, Y.-q., Wang, Y., Cao, G.-y., Du, S. and Gao, H.-J. *Adv. Mater.* 26, 4820–4824 (2014)
- [61] Tang, P., et al, *Phys. Rev. B* 90, 121408(R) (2014)
- [62] Zhang, S., Yan, Z., Li, Y., Chen, Z. and Zeng, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54: 3112–3115. (2015)
- [63] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., Strano, M. S., *Nature Nanotechnology* 7, 699-712 (2012)
- [64] <http://www.minerals.net/mineral/acanthite.aspx>, acessado dia 02/03/2015.
- [65] Dance, I. G., Fisher, K. J., Banda, R. M. H., Scudder, M. L., *Inorg. Chem.* 30, 183-187 (1991)
- [66] Ding, Y., Singh, V., Goodman, S. M., Nagpal, P., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 4291–4297 (2014)
- [67] Sorokin, P. B., Kvashnin, A. G., Zhu, Z., Tománek, D., *Nano Lett.* 14 (12), pp 7126–7130 (2014)
- [68] Amorim, R. G., Veríssimo-Alves, M., Rino, J. P., *Computational Materials Science* 37 (3) 349–354 (2006) e referências internas.

- [69] Bousquet, E., Spaldin, N. A., Ghosez, P., Phys. Rev. Lett. 104, 037601 (2010).
- [70] Bristowe, N. C., Stengel, M., Littlewood, P. B., Pruneda, J. M., Artacho, E., Phys. Rev. B 85, 024106 (2012)
- [71] Shin, J., Nascimento, V. B., et al., Nano letters 9, 3720-3725 (2009).
- [72] Junquera, J., Zimmer, M., Ordejón, P., Ghosez, P., Phys. Rev. B 67, 155327 (2003).
- [73] Solid State Physics, by Neil Ashcroft and N. David Mermin, ISBN 0-03-083993-9
- [74] Strewlow, W. H., Cook, E. L., J. Phys. Chem. Ref. Data 2, 163 (1973).

Parte V

Apêndices

Apêndice A

Aproximação de Born-Oppenheimer

Este apêndice lida com as aproximações envolvidas na separação dos movimentos nucleares e eletrônicos. Nosso objetivo é mostrar que se considerarmos a ausência de acoplamento entre estados do núcleo e dos elétrons, o sistema se comportará como se os núcleos fossem fixos.

Começamos então definindo um hamiltoniano total \hat{H}_T da seguinte forma:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U} \quad (\text{A.1})$$

Neste hamiltoniano, T_n é o operador energia cinética para núcleos, T_e é o operador de energia cinética para elétrons e U é o potencial de interação entre núcleos e elétrons¹. A solução completa para o hamiltoniano total pode ser escrita como:

$$\hat{H}_T \Psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = E_s \Psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}), \quad (\text{A.2})$$

em que $s = 1, 2, 3, \dots$ nomeia os estados do sistema acoplado. Eles podem ser escritos em termos de $\psi_i(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$:

$$\psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = \sum_i \chi_{si}(\mathbf{R}) \psi_i(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}), \quad (\text{A.3})$$

e $\psi_i(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ define um conjunto completo de estados para os elétrons no conjunto das posições dos núcleos, $\{\mathbf{R}\}$ ².

Os estados do sistema acoplado elétron-núcleo são especificados por $\chi_{si}(\mathbf{R})$, às quais são funções das coordenadas nucleares e são coeficientes dos estados eletrônicos $\psi_i(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$.

A fim de encontrarmos equações para $\chi_{si}(\mathbf{R})$, inserimos A.3 em A.2, multiplicamos por $\psi_i^*(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ à esquerda, e integramos sobre variáveis eletrônicas \mathbf{r} :

¹Essa escolha foi feita para que a argumentação não dependesse da forma de U

²Definimos aqui o mesmo conjunto para elétrons, chamado de $\{\mathbf{r}\}$.

$$\hat{H}_T \Psi_s = \left(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U} \right) \Psi_s = \left(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U} \right) \sum_i \chi_{si}(\mathbf{R}) \psi_i(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \quad (\text{A.4})$$

$$\int \psi_{i'}^* \left(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U} \right) \sum_i \chi_{si} \psi_i d\mathbf{r} = E_s \int \psi_{i'}^* \sum_i \chi_{si} \psi_i d\mathbf{r} \quad (\text{A.5})$$

Primeiro analisaremos o termo da energia cinética dos núcleos T_n . Usando o fato que $\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_J \frac{\nabla_J^2}{M_J}$ e que o laplaciano de um produto de funções é dado por: $\nabla^2(fg) = (\nabla^2 f)g + 2(\nabla f) \cdot (\nabla g) + (\nabla^2 g)f$, temos:

$$\sum_i \int \psi_{i'}^* \left(-\frac{1}{2} \sum_J \frac{\nabla_J^2}{M_J} \right) \chi_{si} \psi_i d\mathbf{r} = \dots \quad (\text{A.6})$$

$$\dots = \sum_i \int \psi_{i'}^* \sum_J \frac{1}{M_J} \left[-\frac{1}{2} (\nabla_J^2 \chi_{si}) \psi_i - (\nabla_J \psi_i) \cdot (\nabla_J \chi_{si}) - \frac{1}{2} (\nabla_J^2 \psi_i) \chi_{si} \right] d\mathbf{r}$$

Agora precisamos considerar que podemos resolver o problema em que os núcleos estão em uma determinada posição, para que tenhamos acesso à energia dos elétrons que interagem com eles.

Isso é feito se considerarmos que $\int \psi_{i'}^* \left(\hat{T}_e + \hat{U} \right) \sum_i \chi_{si} \psi_i d\mathbf{r} = E_i(\mathbf{R})$. Substituindo essas duas últimas expressões em A.5, obteremos:

$$\begin{aligned} \sum_i \int \psi_{i'}^* \left\{ \sum_J \frac{1}{M_J} \left[-\frac{1}{2} (\nabla_J^2 \chi_{si}) \psi_i - (\nabla_J \psi_i) \cdot (\nabla_J \chi_{si}) - \frac{1}{2} (\nabla_J^2 \psi_i) \chi_{si} \right] + \chi_{si} \psi_i E_i(\mathbf{R}) \right\} d\mathbf{r} = \\ = E_s \sum_i \chi_{si} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_i \int \psi_{i'}^* \left\{ \left[\sum_J -\frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + E_i(\mathbf{R}) - E_s \right] \chi_{si} \psi_i \right\} d\mathbf{r} = \\ = \sum_i \int \psi_{i'}^* \left\{ \sum_J \frac{1}{M_J} \left[(\nabla_J \psi_i) \cdot (\nabla_J \chi_{si}) + \frac{1}{2} (\nabla_J^2 \psi_i) \chi_{si} \right] \right\} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Devido à ortonormalização dos ψ_i , o lado esquerdo de A.7 fica:

$$\begin{aligned}
& \sum_i \left[\sum_J -\frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + E_i(\mathbf{R}) - E_s \right] \chi_{si} = \\
= & \sum_i \sum_J \int \psi_{i'}^* \left\{ \frac{1}{M_J} \left[(\nabla_J \psi_i) \cdot (\nabla_J \chi_{si}) + \frac{1}{2} (\nabla_J^2 \psi_i) \chi_{si} \right] \right\} d\mathbf{r} \\
& = \sum_i C_{ii'} \chi_{si},
\end{aligned} \tag{A.8}$$

com $C_{ii'}$ dado por:

$$\begin{aligned}
C_{ii'} &= A_{ii'} + B_{ii'} \\
A_{ii'} &= \sum_J \frac{1}{M_J} \int \psi_{i'}^* (\nabla_J \psi_i) \cdot \nabla_J d\mathbf{r} \\
B_{ii'} &= \sum_J \frac{1}{2M_J} \int \psi_{i'}^* \nabla_J^2 \psi_i d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

Se escrevermos de maneira mais compacta, obteremos:

$$\left[\sum_i T_n + E_i(\mathbf{R}) - E_s \right] \chi_s = \sum_i C_{ii'} \chi_s \tag{A.9}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em cancelar todos os termos $C_{ii'}$, de forma que não haja acoplamento entre os estados dos elétrons e do núcleo. Assim, observamos que os núcleos terão o comportamento de partículas clássicas sujeitas a forças advindas dos elétrons e de repulsão entre os núcleos. Uma outra forma de enxergar a aproximação consiste em considerarmos a massa dos núcleos M_J muito grande. Podemos ver que os termos $A_{ii'}$ e $B_{ii'}$ tendem a zero.

Apêndice B

Prova do Teorema de Hohenberg-Kohn

A prova do Teorema de Hohenberg-Kohn é simples e pode ser explicitada em duas etapas. Demonstramos aqui os procedimentos realizados pelos autores, considerando que a densidade do estado fundamental não é degenerada. A prova é mostrada por redução ao absurdo, que consiste em assumir o oposto do que se deseja demonstrar.

Na primeira parte notamos que dois potenciais diferentes (que diferem por mais de uma constante, $V'(\mathbf{r}) \neq V(\mathbf{r}) + c$) não geram a mesma função de onda do estado fundamental. As funções de onda Ψ_0 e Ψ'_0 devem diferir por mais de um fator de fase. Para verificarmos esse fato, assumimos que as duas autofunções são iguais, $\Psi_0 = \Psi'_0$. Substituindo as duas na equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_0 = (\hat{T} + \hat{V})\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{H}'\Psi'_0 = (\hat{T} + \hat{V}')\Psi'_0 = E'_0\Psi'_0. \quad (\text{B.2})$$

Subtraindo-se as duas equações e usando a igualdade das funções de onda:

$$(\hat{H} - \hat{H}')\Psi_0 = (\hat{V} - \hat{V}')\Psi_0 = (E_0 - E'_0)\Psi_0. \quad (\text{B.3})$$

Assim, obtemos $V - V' = E_0 - E'_0$, o que é uma contradição pois assumimos que os potenciais diferiam por mais que uma constante. Verificamos que a relação entre o potencial e a função de onda é única nesse contexto.

Na segunda parte queremos mostrar que duas funções de onda do estado fundamental produzem densidades do estado fundamental diferentes. Isso quer dizer que duas funções de onda Ψ_0 e Ψ'_0 não podem gerar a mesma densidade n_0 , sendo que Ψ_0 e Ψ'_0 devem

diferir por um fator de fase. Para provar essa afirmação assumimos o contrário, que ambos Ψ_0 e Ψ'_0 (gerados por potenciais V e V') geram a mesma densidade n_0 . O estado fundamental associado a V' é dado por

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle. \quad (\text{B.4})$$

Usando o princípio variacional e o fato de que Ψ_0 e Ψ'_0 são diferentes, teremos:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{B.5})$$

Somamos e subtraímos o potencial V no hamiltoniano H' :

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \int d^3r [\hat{V}'(\mathbf{r}) - \hat{V}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (\text{B.6})$$

Fazendo a mesma manipulação para V é o mesmo que trocar os índices linha e obteremos:

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \int d^3r [\hat{V}(\mathbf{r}) - \hat{V}'(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (\text{B.7})$$

Somando-se essas duas últimas equações chegamos ao resultado absurdo de que $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$. Dessa maneira, conseguimos mostrar que Ψ_0 e Ψ'_0 geram diferentes densidades n_0 e n'_0 , mas no primeiro passo da demonstração foi mostrado que Ψ_0 e Ψ'_0 também advêm de potenciais diferentes V e V' . Por essa razão, uma relação um a um existe entre potenciais e densidades do estado fundamental, e que podem ser expressas das formas $V[n_0](\mathbf{r})$ e $\hat{V}[n_0]$, concluindo a prova do teorema de Hohenberg-Kohn.

Apêndice C

Equações de Kohn-Sham

O ansatz de Kohn-Sham consiste em manipular o funcional da energia total a fim de mapear o sistema de elétrons interagentes em um sistema de elétrons não-interagentes. Para se fazer isso, escrevemos o funcional de energia:

$$E[n] = T_e[n] + E_{ee}[n] + E_{ne}[n], \quad (\text{C.1})$$

sendo que o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo é o termo de repulsão entre elétrons e o terceiro é o termo de interação de elétron-núcleo. Esse último termo será referenciado como energia potencial externa, pois é a energia fornecida pelo potencial dos núcleos que atua como um agente externo aos elétrons.

Reescrevendo a equação anterior, temos:

$$E[n] = T_e[n] + E_{ee}[n] + E_{ext}[n] = T_e[n] + E_{ee}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.2})$$

Agora, adicionamos e subtraímos a energia cinética dos elétrons não-interagentes $T_s[n]$ e a energia de Hartree $E_H[n]$:

$$E[n] = T_s[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (\text{C.3})$$

$$E[n] = T_s[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n], \quad (\text{C.4})$$

sendo que a energia de troca-correlação $E_{xc}[n]$ é definida como:

$$E_{xc}[n] = T_e[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - E_H[n] \quad (\text{C.5})$$

Substituindo essas equações na equação de Euler $\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [E[n] - \mu (\int d^3 r' n(\mathbf{r}') - N)] = 0$, teremos:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \mu, \quad (\text{C.6})$$

em que potencial de troca-correlação é definido como $v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$.

O termo de energia cinética T_s precisa de uma atenção especial. O operador pode ser escrito como:

$$T_s[n] = - \sum_{j=1}^N \int d^3 r \varphi_j^*(\mathbf{r}) \left(\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.7})$$

Vemos que ele é um funcional implícito da densidade, pois ele depende dos orbitais φ_j que geram a densidade e não a densidade explicitamente. Para realizar a derivada funcional em C.6 adotamos o seguinte procedimento:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta \varphi_j^*} \frac{\delta \varphi_j^*}{\delta n} \quad (\text{C.8})$$

A primeira parte é calculado diretamente da energia cinética, e a segunda é obtida através da definição da densidade eletrônica através de orbitais de uma partícula:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 = \sum_{j=1}^N \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.9})$$

Calculando a derivada inversa, teremos:

$$\frac{\delta n}{\delta \varphi_j^*} = \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.10})$$

Juntando os resultados e substituindo na equação C.6:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = - \frac{1}{\varphi_j(\mathbf{r})} \left(\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.11})$$

$$-\left(\frac{\nabla^2}{2}\right)\varphi_j(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\varphi_j(\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) = \mu\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.12})$$

$$\left[-\left(\frac{\nabla^2}{2}\right) + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r})\right]\varphi_j(\mathbf{r}) = \mu\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.13})$$

$$\left[-\left(\frac{\nabla^2}{2}\right) + v_{eff}(\mathbf{r})\right]\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.14})$$

A equação C.14 é do tipo Schrödinger para uma partícula sujeita a um potencial efetivo v_{eff} . Observamos que para cada estado j , μ poderá apresentar valores diferentes. Dessa forma, trocamos por ε_j . Se multiplicarmos essa equação por φ_j^* , integramos em todo o espaço e somar sobre todos os j , teremos a seguinte equação:

$$T_s[n] + E_{ext}[n] + 2E_H[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \quad (\text{C.15})$$

Substituindo a energia cinética acima em C.3, obteremos:

$$E[n] = E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \sum_{j=1}^N \varepsilon_j - E_{ext}[n] - 2E_H[n] - \int d^3r n(\mathbf{r})v_{xc}[n](\mathbf{r})$$

$$E[n] = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j - E_H[n] + E_{xc}[n] - \int d^3r n(\mathbf{r})v_{xc}[n](\mathbf{r}) \quad (\text{C.16})$$

O conjunto das equações C.9, C.13 e C.16 forma as equações de Kohn-Sham. Elas são resolvidas de forma autoconsistente sujeitas ao vínculo $\int d^3r n(\mathbf{r}) = N$, com N o número de elétrons do sistema. Os orbitais φ_j não apresentam realidade por si só. Somente a densidade eletrônica gerada por eles terá significado físico, pois ela é a conexão do mapeamento proposto por Kohn e Sham.

Apêndice D

Formalismo DFTB

D.1 Método estacionário da DFT

Começamos com o princípio estacionário da DFT mostrado por Wendel e Martin[1]. Nesse princípio a energia total de uma densidade eletrônica n_0 perturbada por uma variação δn , até a segunda ordem, pode ser escrita como:

$$E[n_0 + \delta n] = E[n_0] + \frac{1}{2} \iint \left. \frac{\delta^2 F}{\delta n \delta n'} \right|_{n_0} \delta n \delta n' d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (\text{D.1})$$

sendo $E[n]$ a energia eletrônica total e $F[n]$ o funcional universal da densidade eletrônica. $F[n]$ é dado por: $F[n] = E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]$. E_{ext} é a energia do potencial externo, E_H é a energia de Hartree e E_{xc} é a energia de troca e correlação. Cada um desses termos são definidos como:

$$\begin{aligned} E_{ext}[n] &= \int V_{ext}[n] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ E_H[n] &= \frac{1}{2} \iint \frac{nn'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ E_{xc}[n] &= \int \mu_{xc}[n] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Para substituir a derivada funcional de $F[n]$, vamos calcular as derivadas funcionais de seus componentes até a segunda ordem e substituir na equação anterior:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_{ext}}{\delta n} &= V_{ext}[n] \\
\frac{\delta^2 E_{ext}}{\delta n \delta n'} &= 0 \\
\frac{\delta E_{xc}}{\delta n} &= \mu_{xc}[n] \\
\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} &= \frac{\delta \mu_{xc}[n]}{\delta n} \\
\frac{\delta E_H}{\delta n} &= \int \frac{n'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \\
\frac{\delta^2 E_H}{\delta n \delta n'} &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}
\end{aligned} \tag{D.3}$$

Substituindo na equação e avaliando as derivadas quando $n = n_0$, temos:

$$E[n_0 + \delta n] = E[n_0] + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \tag{D.4}$$

sendo que

$$E[n_0] = T_s[n_0] + E_{ext}[n_0] + E_H[n_0] + E_{xc}[n_0] + E_{nn}. \tag{D.5}$$

O primeiro termo da direita é a energia cinética, o segundo é a energia do potencial externo, o terceiro é a energia de Hartree, o penúltimo é a energia de Troca-correlação e o último é a energia de repulsão entre os núcleos, todos avaliados em uma determinada densidade de referência n_0 . Com exceção do último termo, os demais advêm de propriedades eletrônicas, e portanto são iguais à soma dos autovalores dos estados ocupados do hamiltoniano eletrônico. Assim, podemos reescrever da seguinte maneira:

$$E[n_0] = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - E_H[n_0] + E_{xc}[n_0] - \int \mu_{xc}[n_0] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{nn} \tag{D.6}$$

Passando para a notação de operadores, esses autovalores ε_i podem ser escritos como:

$$\varepsilon_i = \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n'_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle = \left\langle \psi_i \left| \hat{H}_i^0 \right| \psi_i \right\rangle. \tag{D.7}$$

O termo dentro do braket é o hamiltoniano de referência \hat{H}_i^0 que depende somente de n_0 . Juntando todos os termos anteriores, podemos reescrever $E[n_0 + \delta n]$ da seguinte forma:

$$E[n_0 + \delta n] = \sum_i^{occ} \hat{H}_i^0 + E_{rep}[n_0] + E_{2nd}[\delta n, n_0], \quad (D.8)$$

em que os dois últimos termos à direita são:

$$E_{rep}[n_0] = -E_H[n_0] + E_{xc}[n_0] - \int \mu_{xc}[n_0] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{nn} \quad (D.9)$$

$$E_{2nd}[\delta n, n_0] = \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (D.10)$$

Para se obter uma boa estimativa da densidade eletrônica de referência, n_0 é escrita como uma superposição de densidades atômicas centradas no núcleos α :

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^N n_0^{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}), \quad \mathbf{r}_{\alpha} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}. \quad (D.11)$$

Com essa aproximação E_{rep} não dependerá das flutuações da densidade eletrônica. Além disso, devido à neutralidade das cargas as contribuições de Coulomb se tornam negligenciáveis para grandes distâncias. Assim, podemos expandir E_{rep} da seguinte maneira:

$$E_{rep} = \sum_{\alpha}^N E_{rep}[n_0^{\alpha}] + \frac{1}{2} \sum_{\beta}^N \sum_{\alpha \neq \beta}^N \left(E_{rep}[n_0^{\alpha} + n_0^{\beta}] - E_{rep}[n_0^{\alpha}] - E_{rep}[n_0^{\beta}] \right) \quad (D.12)$$

+(interações de 3 e mais centros).

Essa aproximação considera que os termos de 3 e mais centros são muito pequenos e portanto não importantes. Tomando o limite de E_{rep} quando a separação das densidades atômicas tendem ao infinito, basicamente temos a soma de cada uma das contribuições atômicas isoladas, primeiro termo da equação D.12, que é uma constante, no caso. Removendo essa constante, podemos fazer que E_{rep} tenha apenas contribuições de 2 centros:

$$E_{rep} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N U[n_0^{\alpha}, n_0^{\beta}]. \quad (D.13)$$

Mesmo sendo possível calcular E_{rep} para valores conhecidos de n_0 , é mais conveniente ajustar o potencial repulsivo através de cálculos *ab initio*. O ajuste é realizado com a diferença entre a energia total advinda da DFT, E_{DFT} , por E_{bnd} como uma função da distância interatômica $R_{\alpha\beta}$ usando-se uma estrutura de referência (cristais, superfícies e moléculas por exemplo). E_{bnd} é definido como a soma dos autovalores da diagonalização da

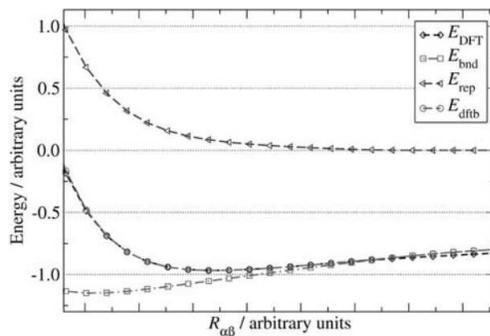


Figura D.1: Contribuições para E_{rep} . Ref.: [3]

matriz hamiltoniana definida anteriormente. Assim, E_{rep} é calculado da seguinte forma:

$$E_{rep}[n_0] \equiv E_{rep}(R_{\alpha\beta}) = \{E_{DFT}(R_{\alpha\beta}) - E_{bnd}(R_{\alpha\beta})\} |_{estrutura\ de\ ref.} \quad (D.14)$$

Na figura D.1 podemos ver cada uma das contribuições para E_{rep} . Esses valores são ajustados a uma função polinomial ou uma série de “splines”, para cada uma das estruturas de referência. Essa parametrização economiza um tempo enorme pois evita que várias integrais sejam calculadas, se transformando em um problema mais fácil de se resolver numericamente. Na próxima sub-seção os métodos serão detalhados e o último requisito, expressão para as forças, satisfeito.

D.2 Método padrão e SCC-DFTB

No método padrão o termo de segunda ordem é desprezado, e flutuações δn da carga eletrônica não são calculados. Basicamente temos o problema de diagonalização do hamiltoniano \hat{H}^0 , que é bastante restritivo aos objetos a serem estudados. Situações em que a transferência de carga entre espécies químicas apresenta um papel importante no cálculo, podemos obter quantidades físicas como energias totais, geometrias e estruturas de bandas, por exemplo, erradas.

A fim de se calcular a transferência de cargas, um esquema de carga auto consistente foi proposto. O Self-Consistent Charge Correction DFTB (SCC-DFTB) permite a correção auto consistente da densidade eletrônica através de contribuições de segunda ordem, E_{2nd} , desprezadas no método padrão. Para se incluir as variações de carga de maneira simples e eficiente de acordo com o método proposto, escrevemo δn como uma superposição de contribuições atômicas δn_α , às quais decaem rapidamente com a distância de seu centro atômico correspondente,

$$\delta n = \sum_{\alpha}^N \delta n_{\alpha}, \quad (\text{D.15})$$

onde as contribuições são simplificadas com a aproximação de monopolo:

$$\delta n_{\alpha} \approx \Delta q_{\alpha} F_{00}^{\alpha} Y_{00}. \quad (\text{D.16})$$

Nessa aproximação Δq_{α} é a diferença entre a carga da população de Mulliken q_{α} e o número de elétrons de valência do átomo neutro livre q_{α}^0 ($\Delta q_{\alpha} = q_{\alpha} - q_{\alpha}^0$). F_{00} é a função radial normalizada da flutuação da densidade no átomo α e é aproximada pela função angular Y_{00} , que possui simetria esférica. Basicamente conseguimos considerar efeitos de transferência de carga sem nos preocuparmos com a forma da densidade.

Aplicando essas aproximações na equação D.10, temos:

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \iint \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0} \right) F_{00}^{\alpha} F_{00}^{\beta} Y_{00}^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{D.17})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} \quad (\text{D.18})$$

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0} \right) F_{00}^{\alpha} F_{00}^{\beta} Y_{00}^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{D.19})$$

Aqui a função $\gamma_{\alpha\beta}$ foi introduzida apenas para simplificar notação. Para empregar a equação anterior, devemos compreender melhor o comportamento de $\gamma_{\alpha\beta}$ nos limites que grandes e pequena distâncias interatômicas. Quando a separação entre os átomos é muito grande ($|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}| = |\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}| \rightarrow \infty$), o sistema a ser estudado é basicamente dois átomos livres. Então, $\gamma_{\alpha\beta}$ deve descrever duas densidades eletrônicas esféricas pois efeitos de troca e correlação decaem mais rapidamente com a distância, e pode ser descrito da seguinte forma:

$$E_{2nd} \approx \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{\Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (\text{D.20})$$

No caso de pequenas distâncias ($|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}| = |\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}| \rightarrow 0$), $\gamma_{\alpha\beta}$ descreve a interação elétron-elétron do próprio átomo α e pode ser relacionado com a dureza química η_{α} ou o parâmetro de Hubbard ($\gamma_{\alpha\alpha} = 2\eta_{\alpha} = U_{\alpha}$). Esses parâmetros poderiam, em princípio, ser obtidos através do potencial de ionização I_{α} e afinidade eletrônica A_{α} , mas problemas de existência de certos ânions e experimentais impedem este procedimento ($2\eta_{\alpha} = I_{\alpha} - A_{\alpha}$). Uma maneira de se contornar tal problema, advém do teorema de Janak. Ele diz que se

tomarmos a derivada segunda da energia total DFT do mais alto orbital molecular (HOMO) com respeito à carga, obtemos o parâmetro de Hubbard.

Agora que os dois limites foram estabelecidos, obter uma função geral para $\gamma_{\alpha\beta}$ é de extrema importância. Uma expressão analítica foi desenvolvida[2] e pode ser obtida através de muitas manipulações matemáticas nos fornece $\gamma_{\alpha\beta}$:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - s(U_\alpha, U_\beta, R), \quad R = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|. \quad (\text{D.21})$$

Essa função de curto alcance apresenta um decaimento exponencial com a distância entre centros e a rapidez deste decaimento depende diretamente do valor de U . $s(U_\alpha, U_\beta, R)$ é uma função que decai exponencialmente para $R \rightarrow 0$, e seu $\lim_{R \rightarrow 0} s(U_\alpha, U_\beta, R) = U_\alpha + \frac{1}{R}$. Quanto mais duro os elementos são (valor alto de U) mais localizadas serão as funções de onda.

Finalmente podemos escrever a energia total para o método SCC-DFTB:

$$E_{SCC} = \sum_i^M \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep}. \quad (\text{D.22})$$

Estabelecendo um método variacional sujeito à normalização dos estados, podemos obter uma equação tipo Kohn-Sham para o DFTB, com o operador hamiltoniano $H_{\mu\nu}$:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi}^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_\xi = H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1, \quad (\text{D.23})$$

sendo $H_{\mu\nu}^0$ a parte eletrônica de primeira ordem, $H_{\mu\nu}^1$ a parte de segunda ordem que incluem as transferências de carga e $S_{\mu\nu}$ é a matriz de sobreposição definida como $\langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle$.

A força que atua em determinado átomo α também pode ser calculada:

$$\mathbf{F}_\alpha = - \sum_i^M \sum_{\mu, \nu}^N C_{i\mu} C_{i\nu} \left[\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \left(\varepsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right] - \Delta q_\alpha \sum_{\xi}^N \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \mathbf{R}_\alpha}. \quad (\text{D.24})$$

Vemos nessas duas últimas expressões como a variação das cargas é incluída no cálculo. Se fizermos $\Delta q = 0$, obtemos a energia e força para o método DFTB padrão.

Apêndice E

Hamiltoniano do programa SIESTA

Muitos cálculos deste trabalho foram realizados com o programa *SIESTA* (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)[4, 5]. Essa implementação de cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios é otimizada para que se possam ser realizados cálculos com tempo computacional que escala mais eficiente que N^3 . De maneira objetiva podemos dizer que o *SIESTA* realiza cálculos autoconsistentes de DFT com pseudopotenciais e possui bases formadas por combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito. Queremos aqui mostrar como o hamiltoniano do SIESTA é construído. Para informações mais detalhadas, recomenda-se a leitura da referência[4]. O formalismo de pseudopotenciais estálocalizado no apêndice F.

A implementação *SIESTA* utiliza o formalismo DFT proposto por Kohn e Sham, e os elétrons de caroço podem ser trocados por pseudopotenciais de norma conservada propostos por Troulier-Martins[6]. As bases implementadas são obtidas resolvendo-se a problema do átomo isolado para elétrons de valência com os mesmos pseudopotenciais e aproximações DFT. Raios de corte são impostos a essas funções de base, o que gera matrizes esparsas cujos elementos podem ser determinados em operações que escalam linearmente com o tamanho do sistema.

Para facilitar a implementação do hamiltoniano são usadas diversas técnicas de maneira conveniente para cada termo. Primeiramente, é definida a densidade de carga do átomo neutro:

$$n_0(\mathbf{r}) \equiv \sum_i n_i^{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

sendo n_i^{NA} a densidade de carga esférica atômica do átomo i em seu estado neutro e isolado. Esse passo se faz necessário para se evitar o longo alcance dos pseudopotenciais. Para isso, o potencial de Hartree gerado por $n_0(\mathbf{r})$ é somado e subtraído no hamiltoniano de

Kohn-Sham.

Agora definimos $\delta n(\mathbf{r})$:

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r}),$$

em que $n(\mathbf{r})$ é a densidade de carga atual. Também podemos reescrever o potencial de Hartree com as contribuições de $\delta n(\mathbf{r})$ e $n_0(\mathbf{r})$, que geram V_H^δ e V_H^0 respectivamente.

Antes de definirmos o potencial de átomo neutro, escrevemos o pseudopotencial com uma parte não-local de curto alcance V_{NL} , e uma parte de longo alcance V_L^1 . Assim, o potencial de átomo neutro pode ser escrito:

$$V_{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = V_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + e^2 \int \frac{n_i^{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Então o hamiltoniano de Kohn-Sham avaliado pelo *SIESTA* é dado por:

$$H^{KS} = T + \sum_i [V_{NL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + V_{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] + V_H^\delta(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}).$$

Deve-se lembrar que T é a energia cinética do sistema não-interagente.

Os três primeiros termos dependem apenas das posições dos átomos e são tabelados a fim de se facilitar os cálculos através de interpolações. A partir de certa distância r_c as interações são automaticamente anuladas, diminuindo o custo computacional com matrizes esparsas. Os termos V_H^δ e V_{XC} são resolvidos a partir das equações de Poisson para os termos de Hartree desses potenciais. Com a transformada de Fourier dessas equações, encontrar as respectivas densidades se torna uma tarefa computacional mais simples.

Como foi explicado anteriormente, as forças são obtidas pelo teorema de Hellman-Feynman. Elas são usadas em cálculos de otimização de estrutura e dinâmica molecular. No *SIESTA* a força em um átomo i é dada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i = & \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_i} + \sum_{\mu\nu} E_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial U_{ii-ee}}{\partial \mathbf{R}_i} + 2 \sum_{\mu} \rho_{\mu}^0 \left\langle \frac{\partial \phi_{\mu}}{\partial \mathbf{R}_i} \left| V_H^\delta \right| \phi_{\mu} \right\rangle \\ & - 2 \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \left\langle \frac{\partial \phi_{\mu}}{\partial \mathbf{R}_i} \left| V_H^\delta + V_{xc} \right| \phi_{\nu} \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

¹Definimos localidade com respeito à avaliação dos potenciais. Para se avaliar V_L é necessário apenas um ponto. V_{NL} necessita uma integração em uma região, portanto, deixando de ter uma localização pontual.

O termo U_{ii-ee} é definido como

$$U_{ii-ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{l,l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} - \frac{e^2}{2} \int V_H^0(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}).$$

O primeiro termo é a interação entre núcleos com cargas Z_l e $Z_{l'}$, e o segundo termo é a energia eletrostática da carga do átomo neutro $n_0(\mathbf{r})$. As funções de base são representadas por ϕ , e S é a matriz de sobreposição ($S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$).

Apêndice F

Pseudopotenciais

Como o próprio nome diz, a teoria de pseudopotenciais trata de potenciais "falsos". Essa aproximação é muito útil quando tratamos elementos químicos com muitos elétrons ou quando temos um sistema muito grande. A aproximação do Pseudopotencial diz que os elétrons de caroço não são relevantes na descrição de ligações químicas pois somente os elétrons de valência são responsáveis por esses efeitos.

Considere um átomo de Carbono. Sabemos que ele é formado por 6 elétrons. Na figura F.1 vemos as energias do átomo de Carbono pelas linhas horizontais tracejadas. O nível 1s está aproximadamente em -20 eV, enquanto os níveis 2s e 2p estão perto de -1 eV. Dessa forma percebemos que os elétrons de caroço, mais energéticos, não têm capacidade de participar de ligações químicas, é mais difícil excitá-los. No tratamento de Pseudopotencial esse átomo possui 4 elétrons, níveis 2s e 2p. Assim podemos reduzir ainda mais o número de partículas sem prejudicar o cálculo.

Para que o pseudopotencial represente de maneira eficiente o potencial real, ele deve atender a alguns critérios. A transferibilidade é um dos mais importantes. Ela garante que o pseudopotencial apresentará corretamente as características do potencial real em diferentes ambientes. Assim, temos que impor alguns condições, de acordo com o esquema utilizado por Bachalet, Hamann e Schlüter[7]:

1. Os autovalores reais e pseudo-autovalores de valência devem ser iguais;

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{real}$$

2. As funções de onda reais e pseudo, normalizadas, devem ser iguais a partir de um raio de caroço r_c ;

$$\psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = \psi_l^{real}(\mathbf{r}), r > r_c$$

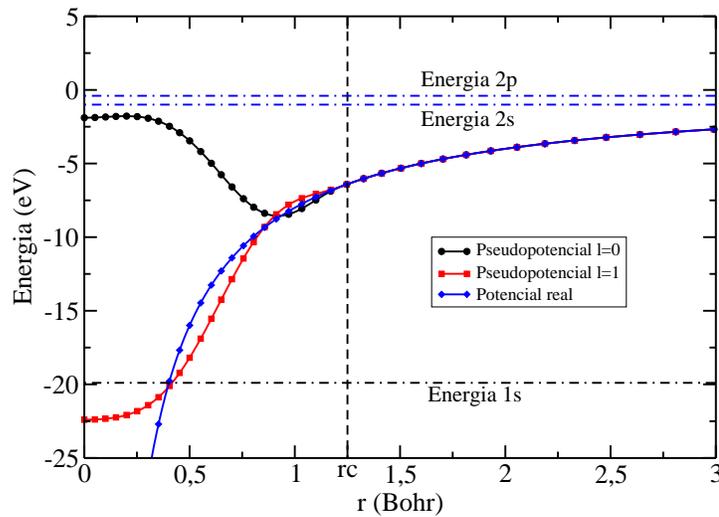


Figura F.1: Pseudopotencial para o átomo de Carbono para os orbitais $l=0$ e $l=1$, quando r_c vale 1,25 Bohr.

3. Como consequência de 2, temos que a norma é conservada, isto é, para $r > r_c$, temos:

$$\int_0^r |\psi^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^r |\psi^{real}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

Se aplicarmos a teoria de espalhamento vemos que ψ deve satisfazer:

$$2\pi \left[(r\psi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d \ln \psi}{dr} \right] \Big|_R = 4\pi \int_0^R |\psi|^2 r^2 d\mathbf{r}$$

É realizado então um cálculo de primeiros princípios autoconsistente para determinar todas as propriedades do átomo. As pseudo-funções de onda são construídas de forma a respeitar as condições acima. Ainda é exigido que não tenham nós e que se comportem com r^l perto da origem, como é visto na figura F.2. A equação de Kohn-Sham é invertida e vemos a necessidade dessas duas últimas exigências com a expressão que fornece o pseudo-potencial:

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{2}{2r\psi_{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{ps}(r)) \quad (\text{F.1})$$

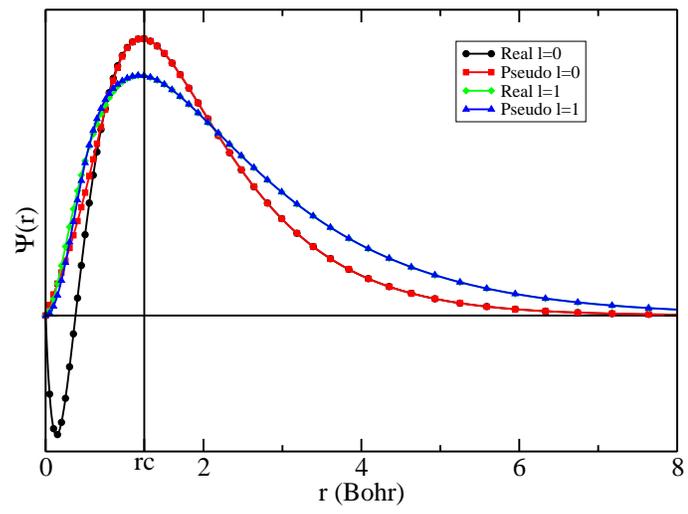


Figura F.2: Pseudo-funções de onda para o Carbono

Apêndice G

Dinâmica molecular

A dinâmica molecular é uma técnica muito usada para se obter a evolução temporal de um sistema de muitos corpos. Basicamente integramos a equação diferencial que expressa a segunda lei de Newton numericamente. Esse método foi utilizado primeiramente por Rahman[8] e desde então tem sido bastante utilizado em diversas áreas da Física da matéria condensada.

A simples integração temporal das equações de Newton considerando-se a conservação da energia total nos leva ao ensemble Microcanônico. Muitas vezes queremos um banho térmico associado ao sistema estudado (temperatura média constante) e portanto precisamos do ensemble Canônico. Para acoplar um banho térmico às equações de movimento dos átomos criamos os chamados termostatos. A seguir apresentaremos duas implementações.

G.1 Termostato de Berendsen

Um trabalho muito importante, elaborado por Berendsen[9], estabeleceu um termostato amplamente utilizado. Basicamente temos de resolver uma equação de Newton que possui termos dissipativos e estocásticos, também conhecida como equação de Langevin. A ideia por trás do termostato de Berendsen é modificar a equação de Langevin no sentido de remover o acoplamento da temperatura local através de colisões estocásticas (ruído aleatório), enquanto mantém o acoplamento global.

A equação de movimento obtida é basicamente a mesma, porém com uma escala na velocidade a cada passo integração, que passa de v para λv . Sendo λ um fator de reescala dependente da temperatura atual, da temperatura do banho térmico e de uma constante temporal de acoplamento do banho térmico, à qual estabelece a força do acoplamento. Isso é equivalente a assumir que:

$$\left(\frac{dT(t)}{dt}\right)\Big|_{banho} = \frac{1}{\tau_B} (T_0 - T(t)), \quad (\text{G.1})$$

em que $T(t)$ é a temperatura no instante t , T_0 é a temperatura do banho térmico e τ_B é a constante temporal para o acoplamento.

Berendsen propôs um algoritmo bastante simples para se aplicar o termostato com número de partículas, volume e temperatura fixos (NVT). Dada uma configuração inicial das posições $\mathbf{x}(t)$ e velocidades $\mathbf{v}(t - \Delta t)$ para todos os átomos dentro do volume V , as forças iniciais são computadas e a temperatura de um momento t é avaliada, juntamente com um fator de reescala λ .

As velocidades do tempo $t + \Delta t$ são avaliadas e são reescaladas com λ : $\{v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \lambda v(t + \frac{1}{2}\Delta t)\}$. As novas posições são calculadas e esse procedimento continua indefinidamente até um tempo total de simulação imposta pelo usuário.

Para calcularmos λ , utilizamos a expressão G.1 na forma discreta:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{1}{\tau_B} (T_0 - T(t)). \quad (\text{G.2})$$

Pelo teorema da equipartição da energia, sabemos que para um sistema de com g graus de liberdade, a energia cinética E_K será

$$E_K = \sum_i \frac{m_i |\mathbf{v}_i|^2}{2} = \frac{g}{2} N k_B T. \quad (\text{G.3})$$

Se reescalarmos as velocidades, a energia cinética será reescalada com λ^2 . Se calcularmos a diferença entre as temperatura T_0 e $T(t)$, obteremos:

$$T_0 - T(t) = \Delta T = (1 - \lambda^2) \frac{2E_K}{gNk_B} = (1 - \lambda^2) T(t). \quad (\text{G.4})$$

Substituindo na equação anterior, teremos:

$$(1 - \lambda^2) T(t) = \frac{\Delta t}{\tau_B} (T_0 - T(t)) = \frac{T(t)\Delta t}{\tau_B} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right) \quad (\text{G.5})$$

$$\lambda^2 = 1 - \frac{\Delta t}{\tau_B} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right) \quad (\text{G.6})$$

Resolvendo para λ :

$$\lambda = \sqrt{1 - \frac{\Delta t}{\tau_B} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)} \quad (\text{G.7})$$

O termostato de Berendsen apresenta equações de movimento suaves e determinísticas, porém não é reversível no tempo. O ensemble gerado não é o Canônico, por isso é chamado de ensemble de acoplamento fraco. Apesar desses problemas, é um método muito simples de se implementar e apresenta resultados interessantes com pouco esforço computacional.

G.2 Termostato de Nosé

Também em 1984, Nosé[10] propôs uma nova maneira de acoplar um banho térmico ao sistema de N partículas e volume V para que uma temperatura T possa ser fixada e o ensemble (T, V, N) ou canônico possa ser descrito. Introduzindo-se uma nova variável s , permitimos a energia total do sistema flutuar e manter a temperatura constante.

Nesse método, introduzimos variáveis virtuais às quais podem ser relacionadas às variáveis reais (simbolizadas com uma linha) da seguinte maneira:

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \quad (\text{G.8})$$

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s} \quad (\text{G.9})$$

$$dt' = \frac{dt}{s} \quad (\text{G.10})$$

A velocidade real também pode ser escrita através de uma fator de escala:

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt'} = s \frac{d\mathbf{q}'_i}{dt} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt}.$$

Agora vamos postular o hamiltoniano em função das variáveis virtuais:

$$H \equiv \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s, \quad (\text{G.11})$$

em que p_s é o momentum conjugado a s ; Q é um parâmetro de dimensões de massa e se comporta como tal para a variável s ; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura externa e g é igual ao número de graus de liberdade do sistema físico. Supondo que o formalismo hamiltoniano possa ser empregado, as equações de movimento serão:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \quad (\text{G.12})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (\text{G.13})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (\text{G.14})$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - gkT\right)}{s} \quad (\text{G.15})$$

Agora vamos definir a função de partição Z :

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx_1 \int dx_2 \dots \rho(x_1, x_2, \dots),$$

em que os diversos x são coordenadas generalizadas, N é o número de partículas e h é a constante de Planck (a partir de agora vamos omitir as constantes multiplicativas). $\rho(x_1, x_2, \dots)$ é a função de distribuição de equilíbrio no espaço de fase todo. Podemos mostrar também que $\frac{dH}{dt} = 0$. Ou seja, o hamiltoniano se conserva. Dessa maneira, esse método produz um ensemble microcanônico, e a função de distribuição é expressa como $\delta(H - E)$, sendo $\delta(x)$ a função delta de Dirac. Para simplificar adotaremos as seguintes formas: $d\mathbf{p} = d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$, $d\mathbf{q} = d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N$ e $H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m_i + \phi(\mathbf{q})$. Dessa forma, a função de partição será:

$$Z = \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \left\{ \delta \left[H_0 \left(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q} \right) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right] \right\}.$$

Agora transformamos as coordenadas virtuais \mathbf{p}_i e \mathbf{q}_i em coordenadas reais $\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s}$ e $\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i$. O elemento de volume será $d\mathbf{p}d\mathbf{q} = s^{3N} d\mathbf{p}'d\mathbf{q}'$. Aplicando na equação anterior:

$$Z = \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds \left\{ s^{3N} \delta \left[H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right] \right\}.$$

Devido ao argumento da função δ ter somente um único zero na variável s , podemos utilizar do fato que $\delta[f(s)] = \delta(s - s_0) / f'(s_0)$ em que s_0 é um zero de $f(s)$. Temos:

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{gkT} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds \cdot s^{3N+1} \delta \left[s - \exp \left(-H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right) \right] \\
&= \frac{1}{gkT} \exp \left[\left(\frac{3N+1}{g} \right) \frac{E}{kT} \right] \int dp_s \exp \left[- \left(\frac{3N+1}{g} \right) \frac{p_s^2}{2QkT} \right] \\
&\times \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp \left[- \left(\frac{3N+1}{g} \right) \frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{kT} \right]
\end{aligned} \tag{G.16}$$

Se escolhermos $g = 3N + 1$, a função partição (G.16) é equivalente a do sistema físico no ensemble canônico com a exceção de um fator multiplicativo:

$$Z = C \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp [-H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')/kT]$$

Já que possuímos o formalismo necessário, agora devemos implementar as equações de movimento (G.12),(G.13),(G.14) e (G.15). Porém temos um problema que é a massa de Nosé, Q . Em um trabalho extremamente minucioso, Di Tolla e Rochetti[11] estabeleceram que o valor apropriado de Q deveria ser:

$$Q = \frac{2g_Q kT}{\omega^2},$$

em que k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, g_Q é o número de graus de liberdade (tipicamente $3N$, sendo N o número de partículas), e ω a frequência mecânica característica do sistema a ser estudado. Para que Q forneça bons resultados, ele tem de ser próximo a um Q_c , determinado a partir do conhecimento de algum tempo característico do sistema, por exemplo, o tempo médio entre colisões ou alguma frequência de oscilação mecânica das partículas.

Referências

- [1] Wendel, H. and Martin, Richard M., *Phys. Rev. B* **19**, 5251–5264 (1979).
- [2] Kaschner, R., Frauenheim, T., Köhler, T., Seifert, G., *J. Comp. Aided Mat. Design* **4**, 53 (1997).
- [3] Oliveira, A. F., Seifert, G., Heine, T., Duarte, H. A., *J. Braz. Chem. Soc.* **7**, 1193 (2009).
- [4] Ordejón, P., Artacho, E., Soler, J. M., *Phys. Rev. B* **53**, 10441, (1996).
- [5] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- [6] Troullier, N., Martins, J. L., *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [7] Hamann, D. R., Schlüter, M., Chiang, C., *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [8] Rahman, A., *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964)L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [9] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M. , Van Gunsteren, W. F., Dinola, A., Haak, J. R., *J. Chem. Phys.*, 81(8):3684–3690, (1984).
- [10] Nosé, S., *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [11] Di Tolla, F. D., Ronchetti, M., *Phys. Rev. E* **48**, 1726 (1993).