

UF *mg* G

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS, SUPERFÍCIES E
NANO-ESTRUTURAS

ANANIAS BORGES ALENCAR

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE NANOPARTÍCULAS DE
OURO FUNCIONALIZADAS E MOLÉCULAS DOADORAS E
ACEITADORAS DE ELÉTRONS: UM ESTUDO POR PRIMEIROS
PRINCÍPIOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BELO HORIZONTE, MG

8 DE MARÇO DE 2012

ANANIAS BORGES ALENCAR

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE NANOPARTÍCULAS DE
OURO FUNCIONALIZADAS E MOLÉCULAS DOADORAS E
ACEITADORAS DE ELÉTRONS: UM ESTUDO POR PRIMEIROS
PRINCÍPIOS**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:
Hélio Chacham

BELO HORIZONTE, MG
8 DE MARÇO DE 2012

*A meu pai **Hermenito** (in memoriam), minha mãe **Neuraci**,
a minha irmã **Alda** e a minha namorada **Sirley Jackeline**.*

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer a minha mãe (**Neuraci**) por sempre apoiar as minhas decisões, e por todo amor e carinho. A minha irmã (**Alda**) pela força, e por me ajudar na superação de nosso momento mais triste. Amo vocês!

Quero aqui, não agradecer, mas fazer uma homenagem a meu pai (**Hermenito**) a quem dedico este trabalho (juntamente com minha mãe, minha irmã e minha namorada), dizendo que ele estará sempre comigo, aonde quer que eu vá. Pai, te amo!

Um especial agradecimento à minha namorada, **Jackeline**, por suportar toda esta distância, por mais que tenha sido difícil, durante estes dois anos. Te amo!

Ao Professor **Chacham** pela orientação e paciência durante a realização deste trabalho, e por todo o ensinamento nas discussões.

Não poderia deixar de agradecer **Matheus** e **Geane**, minha família em BH (irmãos de coração), por todo apoio na transição Feira-BH, pelo abrigo na chegada aqui, por todo apoio no momento mais triste que já passei, e pela amizade sincera.

Aos demais professores do Grupo de Estrutura Eletrônica, Mário, Ricardo e Simone, pelas dicas e por nos ajudar com nossas dúvidas.

Aos colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica, Regiane, Lídia, Sabrina, Joice, Angélica, Fred, Eduardo, Daniel, Longuinhas e Ronaldo (UFOP), pelas discussões, boa convivência no laboratório e pela amizade. Sei que faltam alguns nesta lista, mas eles estão citados abaixo.

À comunidade do 302, Alexandre (véi med), André (zeca bastian), Maurisan, Jonathan, Iris-mar, Alexandre (negão), André (andrezão) e Kagimura (tão queimando o kagi?), pelas resenhas e boa convivência.

Aos demais colegas da pós, pelos momentos de descontração no almoço e na sala do café.

Aos professores Dickman, Maria Carolina Nemes e Mário Mazzoni, pelo aprendizado nas disciplinas ministradas.

Aos funcionários da Biblioteca e da pós pela atenção quando necessário.

Agradeço também a CAPES e a FAPEMIG por todo apoio financeiro e a UFMG pela infraestrutura.

Resumo

Devido ao seu grande potencial para aplicações, as nanopartículas de ouro têm despertado um grande interesse da comunidade científica. Neste trabalho, estudamos os efeitos da interação entre nanopartículas de ouro funcionalizadas e moléculas aceitadoras (hexafluorofosfato) e doadoras (tetrabutilamônio) de elétrons. A investigação das propriedades destes sistemas foi feita através de cálculos por primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Utilizamos dois modelos de nanopartículas, cada um com três tamanhos diferentes, variando o tamanho das moléculas que as funcionalizam. Investigamos a estabilidade relativa entre os sistemas, as distâncias relativas aos centros de massa da nanopartícula e do dopante, e os efeitos de dopagem. Nossos resultados indicam que o dopante aceitador apresenta menores distâncias de equilíbrio, relativas ao centro de massa da nanopartícula, que o dopante doador. Foi observado também que a transferência de carga tem um comportamento aproximadamente linear com o número de dopantes, até certo número de dopantes, para o dopante aceitador.

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro, tetrabutilamônio, hexafluorofosfato, DFT, dopagem.

Abstract

Gold nanoparticles have received considerable attention because of their promising applications. In this work, we studied the interaction between gold nanoparticles with thiolate protecting ligands and donor molecules (tetrabutylammonium) or acceptor molecules (hexafluorophosphate). The investigation of the system properties was performed by first-principles calculations based on the Density Functional Theory. Two models of nanoparticles were used, each one having three different sizes, by varying of the size of thiolate ligand. We investigated the relative stability between the systems, the relative distances between the centers of mass of the nanoparticle and the dopant, and the effect of doping. Our results show that the equilibrium distances between the acceptor dopants, and the center of mass of the nanoparticle are smaller those for the donor dopant. It was also observed that the charge transfer behavior is approximately linear with the number of dopants to the acceptor dopant, up to a critical number of dopants.

Keywords: Gold nanoparticles, tetrabutylammonium, hexafluorophosphate, DFT, doping.

Sumário

Agradecimentos	4
Resumo	5
Abstract	6
Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	11
Introdução	12
1 Métodos de Estrutura Eletrônica	14
1.1 Introdução	14
1.2 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock	15
1.3 Teoria do Funcional da Densidade	16
1.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	17
1.3.2 As equações de Kohn-Sham	18
1.3.3 O Funcional de Troca e Correlação	20
1.4 O Teorema de Hellmann-Feynman	22
1.5 Os Pseudopotenciais	22
1.6 Funções de bases	24
1.7 O Programa Siesta	26
1.7.1 Combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)	26
1.7.2 O hamiltoniano eletrônico	27
1.8 Análise Populacional de Mulliken	28
2 Nanopartículas de Ouro Dopadas	29
2.1 Introdução	29
2.2 Metodologia	31
2.2.1 Vínculo	33
2.3 Resultados	34
2.3.1 Propriedades estruturais e energéticas	34
2.3.2 Transferência de carga	40

2.3.3	Propriedades eletrônicas para muitos dopantes	42
3	Considerações Finais	47
	Referências Bibliográficas	48

Lista de Figuras

1.1	Ciclo de autoconsistência da DFT.	21
2.1	Medida de voltametria de pulso diferencial (DPV), feita por Hicks <i>et. al.</i> [3], para nanopartículas de ouro funcionalizadas em uma solução de etanol.	30
2.2	Estruturas das quais as nanopartículas estudadas são formadas: a) Núcleo, formado por um bi-icosaedro Au_{23} , protegido por uma camada b) $[Au(SR)_2]_3[Au_2(SR)_3]_6$ e c) o sistema conjunto: Núcleo + Camada. Nesta figura temos a nanopartícula $Au_{38}(SR)_{24}$ proposta por Pei <i>et. al.</i> [14] com $R = CH_3$	30
2.3	Modelos das nanopartículas $Au_{38}(SR)_{24}$ utilizadas nos cálculos: (2.3a) $R = CH_3$, (2.3b) $R = C_2H_5$ e (2.3c) $R = C_3H_7$ para $Au_{38}(SR)_{24-1}$, (2.3d) $R = CH_3$, (2.3e) $R = C_2H_5$ e (2.3f) $R = C_3H_7$ para $Au_{38}(SR)_{24-2}$	32
2.4	Modelos das moléculas de (2.4a) hexafluorofosfato e (2.4b) tetrabutilamônio.	32
2.5	Exemplo de sistemas estudados neste trabalho. (2.5a) Nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24-1}$ com o dopante PF_6 . (2.5b) Nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-2}$ com o dopante $N(C_4H_9)_4$. (2.5c) Nanopartícula $Au_{38}(SC_3H_7)_{24-1}$ com o dopante PF_6 . Na figura (2.5a) d_{cm} é a distância entre o centro de massa da nanopartícula e o centro de massa da molécula.	33
2.6	Estruturas das nanopartículas modelos 1 e 2. (2.6a) e (2.6b) vista frontal. (2.6c) e (2.6d) vista lateral. O grupo C_nH_m foi omitido para uma melhor visualização das diferenças entre os dois modelos.	35
2.7	Gráficos da energia total em função da distância do centro de massa. $Au_{38}(SR)_{24} + PF_6$ (2.7a, 2.7b e 2.7c), para $R = CH_3, C_2H_5$ e C_3H_7 e $Au_{38}(SR)_{24} + N(C_4H_9)_4$ (2.7d, 2.7e e 2.7f) respectivamente.	36
2.8	Nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$ para a distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)} = 8,67 \text{ \AA}$, antes (2.8a) e depois (2.8b) da otimização. A região pontilhada indica a parte da estrutura que se modificou após o cálculo.	37
2.9	Nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24-1}$ para $d_{cm} = 8,94 \text{ \AA}$ (figura (2.9b)) e $d_{cm} = 9,14 \text{ \AA}$ (figura (2.9a)) e $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$ para $d_{cm} = 8,75 \text{ \AA}$ (figura (2.9d)) e $d_{cm} = 8,89 \text{ \AA}$ (figura (2.9c)), ambas na presença do dopante $N(C_4H_9)_4$. Os retângulos tracejados indicam o local onde ocorreu a modificação mais significativa na nanopartícula.	38

2.10	Nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$ com o dopante $N(C_4H_9)_4$ para um distância do centro de massa 8,38 Å. Em destaque temos os dois átomos de hidrogênio, que se desprenderam dos átomos de carbono indicados pelos números 1 e 2.	39
2.11	Carga transferida em função da distância do centro de massa. $Au_{38}(SR)_{24} + PF_6$ (2.11a - 2.11c) para $R = CH_3, C_2H_5$ e C_3H_7 e $Au_{38}(SR)_{24} + N(C_4H_9)_4$ (2.11d - 2.11f), respectivamente.	41
2.12	Estruturas: (2.12a) $Au_{38}(SCH_3)_{24}$, (2.12b) $Au_{38}(SC_2H_5)_{24}$ e (2.12c) $Au_{38}(SC_3H_7)_{24}$ na presença de oito moléculas dopantes.	42
2.13	Gráfico da carga transferida Δq , (2.13a), e variação da energia de Fermi E_F , (2.13b), em função do número N de dopantes em torno da nanopartícula. As setas indicam os valores da concentração crítica N_c	43
2.14	Densidade projetada de estados na nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24}$ e nos dopantes PF_6 . O número de dopantes varia de um até oito.	44
2.15	Densidade projetada de estados na nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24}$ e nos dopantes PF_6 . O número de dopantes varia de um até oito.	45
2.16	Densidade projetada de estados na nanopartícula $Au_{38}(SC_3H_7)_{24}$ e nos dopantes PF_6 . O número de dopantes varia de um até oito.	46

Lista de Tabelas

2.1	Distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$, em Å, entre o centro de massa da nanopartículas e o centro de massa do dopante e ΔE diferença entre as energias dos dois modelos neste caso.	37
2.2	Carga transferida Δq , unidades eletrônicas, para distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$. . .	40

Introdução

Nos últimos anos, o estudo de nanopartículas de ouro tem despertado um grande interesse na comunidade científica devido ao seu grande potencial para aplicações. Tais nanopartículas, quando funcionalizadas por moléculas ligantes (alcanotióis), são úteis para eletrônica, óptico-eletrônica e aplicações fotovoltaicas. Desde que estas nanopartículas foram obtidas, experimentalmente, pela primeira vez [1], vários trabalhos experimentais [2–10] têm sido realizados na tentativa de aprimorar o processo de síntese, entender suas propriedades, e estudar o comportamento destas nanopartículas na presença de moléculas dopantes. Vários trabalhos teóricos [11–15] também foram realizados com o objetivo de se estudar as propriedades destas nanopartículas e determinar sua estrutura atômica. Mais detalhes sobre estes trabalhos serão apresentados no capítulo 2.

Para estudar estes sistemas precisamos de uma ferramenta teórica que seja capaz de descrevê-los de forma adequada. Uma poderosa ferramenta utilizada em cálculos de nanoestrutura é o código SIESTA (Spanish Iterative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [16]. Este código realiza cálculos por primeiros princípios, ou seja, livres de parâmetros empíricos. Ele foi desenvolvido por um grupo na Universidad Autonoma de Madrid (UAM), e é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) na sua implementação. A DFT descreve sistemas de matéria condensada em termos da densidade eletrônica total. Com isso, o problema de muitos corpos se transforma em vários problemas de um corpo só. Além disso, a DFT inclui os efeitos da correlação eletrônica de maneira exata, que é de fundamental importância nos cálculos das propriedades do sistema. A DFT foi desenvolvida com base nos trabalhos Hohenberg e Kohn em 1964 [17] e de Kohn Sham em 1965 [18]. Os efeitos de troca e correlação são incluídos através de uma aproximação para o funcional de troca e correlação. Para este funcional existem diversas aproximações; dentre elas, podemos citar a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação Generalizada em Termos do Gradiente (GGA), que são as mais usadas.

Esta dissertação está dividida em capítulos da seguinte maneira: No primeiro capítulo apresentamos a metodologia utilizada, tendo como base a DFT, a teoria do pseudopotencial e o conjunto de bases, necessários para a sua implementação no código SIESTA. No segundo capítulo mostramos os resultados, e ele está dividido em duas partes: primeiro fizemos os cálculos das propriedades estruturais e energéticas dos sistemas nanopartículas-dopantes (hexafluorofosfato

PF_6 e tetrabutylamônio $N(C_4H_9)_4$). Em seguida, realizamos cálculos para obter a estrutura eletrônica dos sistemas nanopartículas-dopantes para vários dopantes em torno da nanopartícula, através da metodologia citada acima. Ambos os cálculos foram realizados com nanopartículas $Au_{38}(SR)_{24}$ de três tamanhos, com $R = CH_3$, $R = C_2H_5$ e $R = C_3H_7$, e dois modelos, um proposto por Pei *et. al.* [14] e outro proposto por Qian *et. al* [9]. No último capítulo apresentamos as considerações finais.

Métodos de Estrutura Eletrônica

1.1 Introdução

Em sistemas de muitos corpos, devido ao grande número de cálculos necessários para sua resolução, o uso de simulação computacional tem se tornando muito frequente na física. Dentro do formalismo da mecânica quântica, o tratamento computacional de sistemas atômicos, moleculares ou sólidos, baseia-se na construção de um hamiltoniano e na solução da equação de Schrödinger correspondente para obter-se as propriedades do sistema. Tal equação, para um sistema composto de N elétrons e M núcleos não relativístico, é:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (1.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ & + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \\ = & \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde T_e e T_N são as energias cinética dos elétrons e dos núcleos, V_{ee} , V_{NN} e V_{eN} são as energias potenciais das interações elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, e Z_α e Z_β é a carga de cada núcleo α e β . Na equação (1.1), Ψ é uma função de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, denotados por \vec{r}_i e \vec{R}_α , respectivamente.

Se, de um modo geral, o operador \hat{H} não depende explicitamente do tempo, podemos propor a separação de variáveis

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t). \quad (1.3)$$

Substituindo esta na equação (1.1), temos a separação entre a parte temporal e espacial, chegando a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1.4)$$

onde E representa os autovalores da energia do sistema. Outras propriedades do sistema podem ser obtidas a partir da solução desta equação.

Uma primeira aproximação a ser considerada aqui, e muito comum no tratamento de sólidos e moléculas, é a aproximação de Born-Oppenheimer [19, 20]. Esta consiste basicamente em considerar que os núcleos atômicos se movem muito mais lentamente que os elétrons. Portanto, no hamiltoniano (eq. (1.2)), o termo referente a energia cinética dos núcleos (T_N) pode ser desprezado, e o termo da energia de interação entre os núcleos (V_{NN}) torna-se constante. Com isso, ficamos somente com o hamiltoniano eletrônico

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}. \quad (1.5)$$

A solução para este hamiltoniano é uma função de onda que depende das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, $\Psi_{ele}[\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}]$.

A energia, usando esta aproximação, pode ser reescrita como

$$E = E_{ele} + V_{NN}, \quad (1.6)$$

que é a soma da energia total eletrônica com energia de repulsão coulombiana dos núcleos. Como ψ depende parametricamente das coordenadas nucleares, cada posição do núcleo corresponde a uma função de onda diferente. Para informações mais detalhadas sobre esta aproximação, consulte as referências [19, 20].

1.2 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock

A grande dificuldade encontrada para resolver-se a equação de Schrödinger para sólidos ou moléculas está nas interações repulsivas entre os elétrons. Uma das primeiras aproximações usadas para resolver isto é a de Hartree.

A idéia de Hartree consiste basicamente em considerar os elétrons como partículas independentes, movendo-se em um potencial central efetivo que inclui a atração nuclear e o efeito médio da repulsão dos outros elétrons. A função de onda ψ proposta por Hartree para o sistema de N elétrons consiste em um produto de N funções de onda $\phi_i(\vec{r})$ (orbital molecular) de um elétron, chamado produto de Hartree.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_n(\vec{r}_n). \quad (1.7)$$

Aplicando-s o princípio variacional em que a energia total é minimizada com respeito a ϕ_n mantendo-se o vínculo $\int d\vec{r}_i |\phi_i|^2 = 1$ (condição de normalização), chegamos a equação de

Hartree

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i\alpha}|} + U(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.8)$$

Nesta equação, $U(\vec{r}_i)$ é um potencial repulsivo médio dado por,

$$U(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{d\vec{r}_j |\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.9)$$

chamado potencial de Hartree, V_H .

O produto de Hartree é uma função de onda descorrelacionada e consideramos os elétrons como partículas distinguíveis, onde atribuímos um estado específico a cada um deles e construímos a função de onda para o sistema como um produto desses estados. Sabemos, entretanto, que os elétrons são partículas indistinguíveis e que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Portanto, devem ser descritos por funções antissimétricas,

$$\phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_n) = -\phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_n). \quad (1.10)$$

Outro ponto é que a teoria de Hartree apresenta uma falha ao desconsiderar as coordenadas de spin. Fock melhorou, em alguns aspectos, a Teoria de Hartree incluindo a antissimetria da função de onda através do determinante de Slater

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\vec{x}_1) & \phi_j(\vec{x}_1) & \dots & \phi_k(\vec{x}_1) \\ \phi_i(\vec{x}_2) & \phi_j(\vec{x}_2) & \dots & \phi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(\vec{x}_n) & \phi_j(\vec{x}_n) & \dots & \phi_k(\vec{x}_n) \end{vmatrix}. \quad (1.11)$$

Com a modificação feita por Fock, esta teoria passou a se conhecida com *Aproximação de Hartree-Fock*. No determinante acima, $\phi = \phi(\vec{r}, \xi) = \phi(\vec{x})$, onde \vec{x} representa todas as coordenadas espaciais (\vec{r}) e de spin (ξ).

Vimos que o Método de Hartree-Fock está baseado na determinação da função de onda que depende de $3N$ variáveis (três variáveis espaciais para cada elétron) e ainda as variáveis de spin. Isso demanda um esforço computacional muito grande. Nesse sentido, outros métodos mais eficientes passaram a ser desenvolvidos, dentre eles, a Teoria do Funcional da Densidade que descrevemos na próxima seção.

1.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) tem como princípio fundamental descrever o sistema de muitas partículas interagentes em termos da densidade eletrônica total do estado fundamental [20]. Com isso a equação de Schrödinger, que

tinha $3N$ variáveis, passa agora a ser escrita em função da densidade eletrônica que tem apenas três variáveis. Além disso, ela inclui implicitamente os efeitos da correlação eletrônica, que são de fundamental importância nos cálculos das propriedades do sistema. A DFT foi desenvolvida com base nos trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 [17], que estabelece a teoria com base em dois teoremas, e de Kohn e Sham em 1965 [18], que apresenta um esquema autoconsistente para a resolução do problema eletrônico. Estes dois teoremas, e o esquema autoconsistente estão descritos nas próximas subseções.

1.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O teoremas, nos quais a DFT está baseada, estabelecem que todas as propriedades de um sistema de muitos corpos podem ser escritas como funcionais da densidade eletrônica. Desta forma, a densidade passa a desempenhar o papel de variável fundamental do sistema.

Teorema 1. *Em um sistemas de partículas interagentes, o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ externo que age sobre elas é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Corolário 1. *Se o hamiltoniano é completamente determinado (a menos de uma constante) todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dado somente a densidade do estado fundamental.*

Demonstração. Teorema 1

Suponha que existam dois potenciais externos diferentes $V_{ext}^{(1)}$ e $V_{ext}^{(2)}$ (e que diferem por mais de uma constante), e que produzam a mesma densidade $n(\vec{r})$. Estes conduzem a dois hamiltonianos, $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, e duas funções de onda diferentes, $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$, com a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Desde que $\Psi^{(2)}$ não é o estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$ (e que $\Psi^{(1)}$ não é o estado fundamental de $\hat{H}^{(2)}$) temos

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle, \\ E^{(2)} &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle. \end{aligned}$$

Somando e subtraindo $\hat{H}^{(2)}$ no lado direito da primeira equação e $\hat{H}^{(1)}$ na segunda temos

$$\begin{aligned} E^{(1)} &< E^{(2)} + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle, \\ E^{(2)} &< E^{(1)} + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \end{aligned}$$

Como os hamiltonianos diferem apenas nos potenciais, pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} E^{(1)} &< E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r}, \\ E^{(2)} &< E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Somando estas duas expressões chegamos a $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}$, o que é contraditório. Portanto não podem existir dois potenciais distintos que fornecem a mesma densidade do estado fundamental. Logo a densidade determina unicamente o potencial. \square

Teorema 2. *É possível obter um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. A energia do estado fundamental será o mínimo global deste funcional, e a densidade será a do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Corolário 2. *O funcional é suficiente apenas para determinar a densidade e energia do estado fundamental. Em geral, estados excitados de elétrons devem ser determinados por outros meios.*

Demonstração. Teorema 2

O teorema 1 nos permite escrever a energia de um estado qualquer (que não seja o estado fundamental) como funcional da densidade

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{V}_{ext} | \Psi[n] \rangle \\ E[n] &= F[n] + \langle \Psi[n] | \hat{V}_{ext} | \Psi[n] \rangle, \end{aligned} \quad (1.12)$$

onde $F[n] = T_{ee}[n] + V_{ee}[n]$ é um funcional universal, pois independe do sistema em questão. Para o estado fundamental a energia é dada por:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle. \quad (1.13)$$

Aplicando o teorema variacional, com E escrito como funcional de Ψ

$$\begin{aligned} E[\Psi_0] &< E[\Psi] \\ \langle \Psi_0 | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle &< \langle \Psi | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle &< F[n] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ E[n_0] &< E[n]. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Portanto, se o funcional $F[n]$ é conhecido, minimizando-se a energia total do sistema com relação a densidade $n(\vec{r})$ encontramos a energia e a densidade do estado fundamental. \square

Com os teoremas de Hohenberg-Kohn fica claro que todas as propriedades do sistema podem ser determinadas unicamente desde que se conheça a densidade do estado fundamental. No entanto, ainda falta um modo prático de como encontrar esta densidade. Isto foi obtido por Kohn e Sham.

1.3.2 As equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn garantem que a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser usada para substituir a função de onda na obtenção dos observáveis. Entre todos os observáveis físicos, a energia total talvez seja o mais importante deles.

A idéia central no formalismo de Kohn-Sham é utilizar um sistema não interagente e procurar um potencial externo V_s tal que este sistema tenha a mesma densidade do estado fundamental que o sistema real. A densidade eletrônica $n(\vec{r})$ é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi(\vec{r})|^2, \quad (1.15)$$

onde n_i é o número de ocupação de i -ésimo estado. De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional para a energia para o sistema real é dado por:

$$E[n(\vec{r})] = T_{ee}[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.16)$$

Somando e subtraindo o funcional da energia cinética do sistema não interagente, onde

$$T_s[n(\vec{r})] = - \int \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.17)$$

e o potencial de Hartree

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.18)$$

na expressão acima temos:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (1.19)$$

onde

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = T_{ee}[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.20)$$

é o funcional de troca e correlação.

O princípio variacional estabelece que $E[n_0] < E[n]$, ou seja, a densidade que minimiza o funcional $E[n]$ é a densidade do estado fundamental. Desta forma, para obtermos a energia do estado fundamental devemos variar a equação (1.19) com relação à densidade eletrônica, mantendo fixo o número de partículas $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$. Assim, utilizando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, vamos minimizar o funcional $L[n]$ dado por:

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right], \quad (1.21)$$

fazendo $\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0$ obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\delta L[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} - \varepsilon_i \\ &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + V_{XC} - \varepsilon_i \\ &= 0. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Para calcular $\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})}$ usamos

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta \psi_i^*} \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n(\vec{r})} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_i}{\psi_i} \end{aligned} \quad (1.23)$$

onde usamos a equação (1.17). Substituindo na equação (1.22) chegamos a

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + V_{XC} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.24)$$

onde $\frac{\delta E_{XC}}{\delta n} = V_{XC}$, e $\psi_i(\vec{r})$ e ϵ_i são as autofunções e os autovalores de Kohn-Sham respectivamente.

E a energia total, em termos dos autovalores de Kohn-Sham, pode ser escrita como:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int n(\vec{r}) \frac{\delta V_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (1.25)$$

A equação (1.24), conhecida como equação de Kohn-Sham, é idêntica à equação de Schrödinger de uma única partícula, com um potencial efetivo dado por

$$V_{KS} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + V_{XC}, \quad (1.26)$$

e deve ser resolvida auto-consistentemente. Na figura (1.1) temos um diagrama esquemático do ciclo auto-consistente para resolver-se a equação de Kohn-Sham. Primeiro, fornecemos uma densidade inicial e calculamos o potencial efetivo de Kohn-Sham. Em seguida, resolve-se a equação de Kohn-Sham e obtem-se a nova densidade. Por fim, comparamos a nova densidade com a inicial. Se elas satisfazem o critério de convergência calcula-se os observáveis físicos, senão o ciclo é reiniciado até que a convergência seja atingida.

Até agora, nenhuma aproximação foi usada, de modo que a equação de Kohn-Sham é exata e a densidade encontrada é a mesma que seria obtida resolvendo a equação de Schrödinger. A questão mais importante da DFT é obter o funcional $E_{XC}[n]$, ou aproximações para este, o que será discutido na próxima seção.

1.3.3 O Funcional de Troca e Correlação

A forma exata do funcional $E_{XC}(n)$ é desconhecida. Portanto, é necessário fazer algumas aproximações. Entre as aproximações utilizadas para calcular este termo estão a Aproximação da Densidade local (LDA - Local Density Approximation) e a Aproximação Generalizada em termos de Gradientes (GGA - Generalized Gradient Approximation).

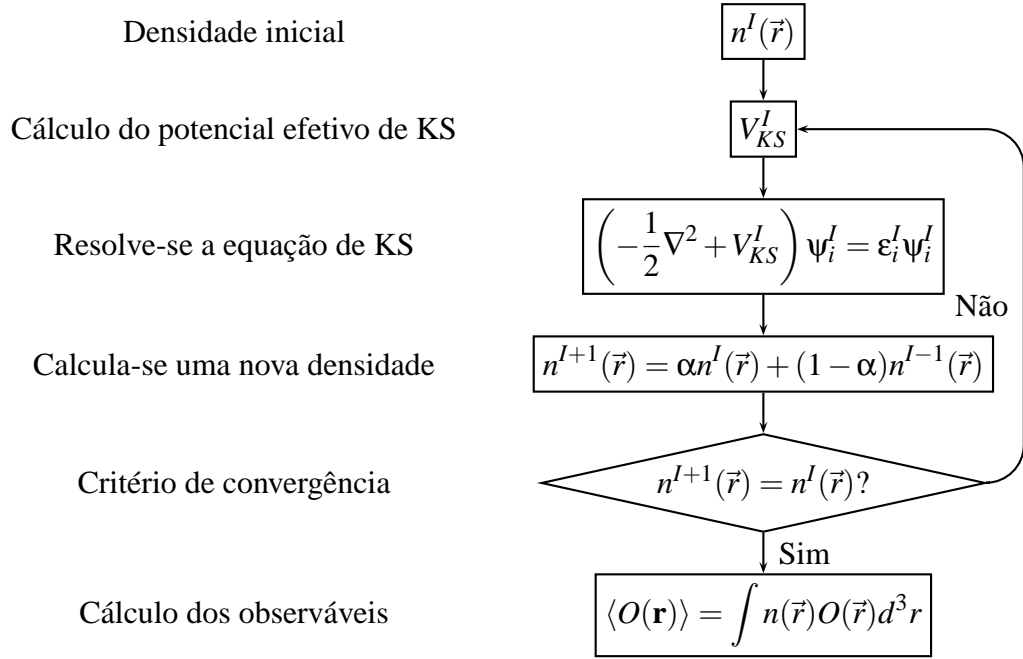


Figura 1.1: Ciclo de autoconsistência da DFT.

A aproximação mais simples utilizada é a LDA. Esta assume que a energia de troca e correlação E_{xc} para de um sistema eletrônico é igual a energia de troca e correlação de um gás homogêneo que tem a mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$ no ponto \vec{r} . Aqui, supõe-se ainda que $n(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades de \vec{r} . Assim, escrevemos

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA} d\vec{r}, \quad (1.27)$$

onde ϵ_{XC}^{LDA} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n = n(\vec{r})$.

Se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando o gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Em sistemas reais a densidade não é homogênea. Uma forma de corrigir a LDA para sistemas não homogêneos é expressar o funcional $E_{XC}[n]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação, conhecida como GGA, tem a seguinte expressão funcional:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.28)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{XC}^{GGA} ; atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof, de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang, de Perdew e de Becke [21]

1.4 O Teorema de Hellmann-Feynman

Como vimos, o hamiltoniano de sistemas quânticos de muitos corpos tem uma dependência paramétrica com as posições dos núcleos atômicos. Desta forma, podemos utilizar o teorema de Hellmann-Feynman (THF) para obter as forças nos núcleos, e assim determinar a configuração mais estável do sistema. O THF relaciona a derivada da energia em relação a um parâmetro λ , com a derivada do hamiltoniano em relação a este parâmetro. Para uma função de onda normalizada, temos

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad (1.29)$$

de modo que

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + \langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \rangle. \quad (1.30)$$

Como o hamiltoniano é um operador hermitiano, temos

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + E_\lambda \left(\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \rangle \right). \quad (1.31)$$

O termo entre parênteses é identicamente nulo, uma vez que este pode ser escrito como a derivada parcial da norma da função de onda. Logo podemos escrever

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (1.32)$$

Vamos agora aplicar este teorema para encontrar as forças. Lembrando que a energia total fornece um potencial para o movimento nuclear, a força em um dado núcleo vale $\vec{F}_i = -\vec{\nabla} E$. Seja λ a coordenada do i -ésimo núcleo. Então a força neste núcleo na direção desta coordenada é:

$$F_\lambda = -\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda}. \quad (1.33)$$

usando o THF, obtemos:

$$F_\lambda = -\langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (1.34)$$

logo o cálculo das forças envolve a avaliação de elementos de matriz da derivada do hamiltoniano. Podemos utilizar o THF para determinar as geometrias de equilíbrio variando as posições nucleares até que a energia seja um mínimo e $-\frac{\partial E}{\partial R_I}$ seja zero.

1.5 Os Pseudopotenciais

O sucesso da DFT ainda não é suficiente para resolver os problemas *ab-initio* de sistemas muito grandes, onde o custo computacional é muito alto. Com isso, surge a necessidade de técnicas

para tornar estes métodos aplicáveis. Uma aproximação muito conhecida para sistemas grandes, na DFT, é a teoria do pseudopotencial.

O objetivo da teoria do pseudopotencial é diminuir o custo computacional do cálculo de estrutura eletrônica. Essa teoria leva em consideração o fato de que os elétrons mais internos, do caroço, não participam das ligações químicas, de modo que suas funções de onda praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Os pseudopotenciais utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir de cálculos atômicos auto-consistentes de norma conservada, segundo o esquema de Troullier e Martins [22–25].

Pseudopotenciais podem ser construídos dentro formalismo da DFT utilizando-se tanto a aproximação LDA quanto a GGA. Se desejarmos construir o pseudopotencial para um átomo isolado, então primeiramente utilizamos as equações de Kohn e Sham de um elétron para este átomo. Para um átomo de número atômico Z temos:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_H(r) + V_{xc}[\vec{r}, n(\vec{r})] \right] \Psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \Psi_n(\vec{r}), \quad (1.35)$$

onde V_H é o conhecido potencial de Hartree ou potencial Coulombiano, e V_{xc} é o potencial de troca e correlação. Sabemos que a densidade é dada por:

$$n(\vec{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupado}} |\Psi_n(\vec{r})|^2, \quad (1.36)$$

sendo a soma sobre os estados ocupados. O potencial de Hartree é então determinado por:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e n(\vec{r}), \quad (1.37)$$

que descreve a interação eletrostática de um elétron com a densidade de carga do sistema¹.

Para o potencial de troca e correlação, pode-se utilizar tanto a aproximação LDA, quanto GGA. Conhecidos esses termos, resolvemos então a equação de Kohn-Sham para este átomo, utilizando um procedimento autoconsistente para os potenciais de Hartree e troca e correlação.

As pseudofunções são construídas de tal forma que satisfaçam as seguintes propriedades: Os autovalores das pseudofunções de onda e da função de onda real devem ser iguais. Ou seja,

$$E_l^{PP} = E_l^{real}. \quad (1.38)$$

As pseudofunções de ondas devem ser iguais às funções de onda reais a partir de um raio de corte definido. Assim

$$\Psi^{PP}(\vec{r}) = \Psi^{real}(\vec{r}), \quad r > r_c \quad (1.39)$$

A carga para $r < r_c$ deve ser iguais para ambas as funções de onda normalizada

$$\int |\Psi^{PP}(\vec{r})|^2 dr = \int |\Psi^{real}(\vec{r})|^2 dr, \quad r > r_c. \quad (1.40)$$

¹escrito em unidades gaussianas

O significado desta expressão é que a carga na esfera de raio r_c é igual utilizando qualquer uma das duas funções de onda, isso é chamado de conservação da norma. Essa propriedade garante que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte seja o mesmo para distribuição de carga real e pseudo.

O pseudopotencial para o núcleo e os elétrons do núcleo, $V_{ion,PP}$, é obtido invertendo-se a equação de Kohn-Sham:

$$V_{ion,PP}^n = \epsilon_n - V_H - V_{xc} + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi_n^{PP}}{2m\psi_n^{PP}}, \quad (1.41)$$

que é resolvido autoconsistentemente com a pseudodensidade de carga dada por

$$n(\vec{r}) = -e \sum_{n,ocupad} |\psi_n^{PP}(\vec{r})|^2, \quad (1.42)$$

e dando um autovalor ϵ_n e uma pseudofunção de onda ψ_n^{PP} , que por construção concorda com a função de onda real [26].

1.6 Funções de bases

Encontrar as soluções das equações de Kohn-Shan para átomos é bastante simples devido à simetria destes. Porém, para moléculas e sólidos esta tarefa torna-se mais complexa. Uma forma de remover esta dificuldade é usar funções de base localizadas, onde as funções de onda são escritas em termos de um conjunto finito de funções de base, ou seja, expressando cada função como uma combinação linear dessas funções.

Uma escolha para funções de base são os orbitais do tipo Slater (do inglês *Slater-type orbitals*, *STO*). Um conjunto completo de funções de base consiste das STO's com todos os valores de n, l , e m_l permitidos e de todos os valores o expoente orbital, ζ (zeta), o parâmetro que ocorre na parte radial ($e^{\zeta r}$) da STO. O melhor valor de ζ são determinados pelo ajuste das funções de onda numericamente calculadas. Para cálculos SCF (Self consistent field), as funções de base são centradas nos núcleos dos átomos.

A introdução de orbitais do tipo Gaussiana (do inglês *Gaussian-type orbitals* (*GTO*)) por S.F.Boys em 1950 tem um papel muito importante para cálculos *ab-initio* computacionalmente viáveis. Tais gaussianas cartesianas são funções da forma

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha|r_1 - r_c|^2}, \quad (1.43)$$

onde o índice c indica as coordenadas cartesianas do centro da função gaussiana em r_c ; o índice l indica as coordenadas cartesianas de um elétron em r_c ; i, j e k são inteiros não-negativos e α é um expoente positivo. Gaussianas esféricas, onde os termos $x_1 - x_c$ são substituídos por

harmônicos esféricos, também são utilizadas. Várias GTO's são frequentemente agrupadas para formar as conhecidas Funções Gaussianas Contraídas. Em particular, cada gaussianiana contraída, χ_j , é obtida como uma combinação linear fixa da função original ou primitiva, g , centrada nos mesmos núcleos atômicos.

$$\chi_j = \sum_j d_{ji} g_i, \quad (1.44)$$

onde os coeficiente de contração d_{ji} , e os parâmetro que caracterizam g , são fixados durante os cálculos. Os orbitais espaciais são então expressos como a combinação linear das gaussianas contraídas.

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j, \quad (1.45)$$

o uso de gaussianas contraídas reduz até certo ponto o número de coeficientes c_{ji} desconhecidos a serem determinados. Este decréscimo conduz a uma economia potencialmente grande do tempo de cálculo com pouca perda de precisão se as gaussianas contraídas forem bem escolhidas.

O tipo mais simples de conjunto de base é o conjunto de base mínimo em que uma função é usada pra representar cada um dos orbitais da teoria elementar de valência. No entanto, um conjunto mínimo resulta em funções de onda e energias que não são quantitativamente aceitáveis. Cálculos mais precisos demandam de um conjunto de base maior.

Uma melhora significativa é obtida adotando um conjunto de base Double- ζ (DZ), em que cada função de base do conjunto mínimo é substituído por duas funções de base. Comparando com o conjunto mínimo de base, o número de funções dobrou e com ele o número de coeficientes c_{ji} da expansão a serem determinados variacionalmente. Outro tipo é o conjunto de base Triple- ζ (TZ), em que cada função é substituída por três funções de base para representar cada orbital.

Um conjunto de base Split-Valence (SV) é um compromisso entre a inadequação de um conjunto mínimo e a demanda computacional da base DZ e TZ. Cada orbital atômico de valência é representado por duas funções de base, enquanto as camadas mais internas e representadas por uma simples função de base.

Os conjuntos descritos até agora ignoram possíveis contribuições de funções de base dos orbitais com número quântico l maior do que o máximo valor considerado na teoria elementar de valência. Quando ligações se formam em moléculas, os orbitais ficam distorcidos (ou polarizados) pela presença dos átomos adjacentes. Essa distorção pode ser levada em conta pela inclusão de funções de base com valor de l acima do "mínimo". A adição destas funções de polarização a um conjunto de base DZ da origem a um conjunto de base Double- ζ de polarização (DZP) [27].

1.7 O Programa Siesta

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram feitos utilizando o programa SIESTA. O SIESTA [16] (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), é um programa implementado para fazer cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab-initio* para átomos, moléculas, sólidos e superfícies. Ele utiliza a teoria do funcional da densidade, com aproximações de densidade local (LDA) ou aproximações generalizadas do gradiente (GGA) para o potencial de troca e correlação.

Este código usa condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas e localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito. As bases localizadas permitem ao SIESTA calcular o hamiltoniano de Kohn-Sham com um custo computacional que escala linearmente com o tamanho, N , do sistema. Outra vantagem é o fato de que as funções de base são nulas além de um certo raio de corte. Com isso as propriedades avaliadas na região acima do raio de corte não precisam ser computadas. Isso possibilita uma grande economia de tempo e de esforço computacional.

Também faz uso de pseudopotenciais de norma conservada, para descrever a interação entre os elétrons de valência e o núcleo e os elétrons do núcleo. As forças dentro do sistema e o stress são calculados com precisão, permitindo simulações de relaxação estrutural e dinâmica molecular.

1.7.1 Combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)

Na LCAO os estados ψ são escritos como uma combinação linear de uma dada base ϕ . Encontrar uma base que represente bem um orbital molecular pode não ser trivial. Para resolver esse problema usamos a LCAO, onde expandimos os autoestados que satisfazem a equação de Kohn-Shan em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas em cada sítios atômicos. Assim, temos:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j^n C_{ji} \phi_j, \quad (1.46)$$

onde C_{ji} correspondem aos coeficientes da combinação linear. Utilizando a expansão (1.46) para resolver o problema de autovalor

$$H\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (1.47)$$

multiplicando-se por ψ_i^* , integrando-se em $d\vec{r}$ e minimizando o autovalor de energia ε em relação a C_{ji}^* , obtemos

$$\mathbf{HC} = \varepsilon \mathbf{SC}, \quad (1.48)$$

onde \mathbf{H} é a matriz hamiltoniana, \mathbf{S} é a matriz de sobreposição, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes e ϵ é a matriz dos autovalores ϵ_i , que é diagonal. Os elementos de \mathbf{H} e \mathbf{S} são dada por

$$H_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d\vec{r} \quad e \quad S_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d\vec{r}. \quad (1.49)$$

A solução que fornece a matriz dos coeficientes satisfazendo a equação (1.48), é obtida da solução não trivial da equação secular abaixo

$$\det[\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}] = 0. \quad (1.50)$$

A equação secular (1.50) fornece os autovalores ϵ_i . Dados os autovalores é possível encontrar os coeficientes C_{ji} .

No SIESTA [16], os orbitais atômicos são produtos de uma função numérica radial e uma harmônica esférica. Sendo assim, para um átomo I , localizado em \vec{R}_I

$$\phi_{Ilnm}(\vec{r}) = \phi_{Iln}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (1.51)$$

onde $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$. Em geral, há vários orbitais (indexados pelo número quântico n) com a mesma dependência angular, mas com a dependência radial diferente, o que é convencionalmente chamado de base “múltipla- ζ ”. Pro exemplo, a base mínima (single- ζ (SZ)) tem uma única função radial para cada orbital. A double- ζ (DZ) tem duas funções radiais para cada orbital, e assim por diante. Outra característica importante da base é o seu alcance. Este é determinado pelo raio de corte (r_c) da base. Acima de um determinado valor de r_c , as funções de bases são nulas. Para bases estritamente localizadas o raio de corte pode ser definido por meio da variação sofrida pela energia quando o orbital é confinado.

1.7.2 O hamiltoniano eletrônico

Dentro da aproximação de pseudopotencial não-local, o hamiltoniano de Kohn-Sham pode ser escrito como

$$H = T + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (1.52)$$

onde $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia cinética, I é um índice do átomo, $V^H(\vec{r})$ e $V^{xc}(\vec{r})$ são as potências de Hartree e de troca e correlação, $V_I^{local}(\vec{r})$ e $V_I^{KB}(\vec{r})$ são as partes local e não-local do pseudopotencial do átomo I .

O SIESTA faz algumas manipulações para eliminar o longo alcance de $V_I^{local}(\vec{r})$. No SIESTA a carga elétrica é separada em duas contribuições: uma parte gerada pela densidade do átomo neutro e isolado (n_0) e a outra gerada pela modificação (δn_0) sofrida devido à formação do sólido ou molécula,

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}). \quad (1.53)$$

Devido a linearidade da equação de Poisson, o potencial de Hartree fica

$$V^H(n) = V^H(n_0 + \delta n_0) = V^H(n_0) + V^H(\delta n_0) = V^H(n_0) + \delta V^H. \quad (1.54)$$

Agora definindo V^{NA} o potencial do átomo neutro (NA) como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado por n_0

$$V_I^{NA}(\vec{r}) = V_I^{local}(\vec{r}) + V_I^H(\vec{r}), \quad (1.55)$$

o hamiltoniano, equação (1.52), pode ser reescrito da seguinte forma

$$H = T + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (1.56)$$

1.8 Análise Populacional de Mulliken

A análise populacional de Mulliken é a mais antiga e a mais conhecida definição de carga atômica. Desenvolvido por Mulliken [28], este método se baseia na teoria dos orbitais moleculares, onde as funções de onda moleculares ψ_i são expandidas numa combinação linear de orbitais atômicos ϕ_j , equação (1.46).

O densidade eletrônica total pode ser escrita em termos dos orbitais atômicos como

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_i n_i |\psi_i|^2 \\ &= \sum_{j,l,i} n_i C_{ji}^* C_{li} \phi_j^* \phi_l \\ &= \sum_{j,l} D_{jl} \phi_j^* \phi_l \end{aligned} \quad (1.57)$$

onde $D_{jl} = \sum_i n_i C_{ji}^* C_{li}$ são os elementos da matriz densidade. Integrando a equação (1.57) obtemos o número total de elétrons

$$\begin{aligned} N &= \int n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{j,l} D_{jl} S_{jl} \end{aligned} \quad (1.58)$$

onde $S_{jl} = \int \phi_j^* \phi_l d\vec{r}$ é a integral de sobreposição entre os orbitais. Então a carga de Mulliken será dada pela soma dos elementos da diagonal da matriz densidade \mathbf{DS} , que é a contribuição de cada orbital atômico, com a metade da população de sobreposição entre os orbitais

$$Q_j = D_{jj} S_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} (D_{jk} S_{jk} + D_{kj} S_{kj}), \quad (1.59)$$

e o número total de elétrons no átomo é dado pela soma das populações para todos os orbitais, $N_{atomo} = \sum_{(j \in atomo)} Q_j$, e a carga líquida será $q = Z_{atomo} - N_{atomo}$, onde Z_{atomo} é a carga do núcleo.

Nanopartículas de Ouro Dopadas

2.1 Introdução

O primeiro trabalho a apresentar um método claro de síntese de nanopartículas de ouro funcionalizadas foi feito por Brust *et. al.* [1], e seu método ficou conhecido como método de Brust. Este é um método polidisperso, ou seja, as nanopartículas obtidas apresentam uma variedade muito grande de tamanhos, o que resulta numa mistura de suas propriedades. Desde então, muitos trabalhos surgiram com o objetivo de reduzir esta polidispersividade, através de modificações no método de Brust, entender suas propriedades, e obter sua estrutura [2–10]. Também surgiram trabalhos teóricos que visam determinar uma estrutura estável para as nanopartículas e estudar suas propriedades [11–15]. A funcionalização destas nanopartículas por moléculas de alcanotóis inibe a agregação do seu núcleo, mesmo na ausência do solvente, e elas também podem ser precipitadas, redissolvidas e cromatografadas sem perdas aparentes de suas propriedades [1]. A determinação de uma estrutura estável para as nanopartículas é de fundamental importância para o entendimento das propriedades físico-química destes compostos e para futuras aplicações.

Tais nanopartículas apresentam um carregamento quantizado da dupla camada (quantized double-layer (QDL) charging) devido à capacitância efetiva ser muito pequena para núcleos com diâmetros $< 2nm$ [2]. Isto é verificado em medidas de voltametria de pulso diferencial (DPV), onde as nanopartículas estão em uma célula eletroquímica e um potencial ajustável é aplicado aos eletrodos desta célula. Em seguida, a corrente é medida em função deste potencial, e picos são observados na magnitude da corrente, (vide figura (2.1)). Este picos correspondem a transições entre estados de carga, e a capacitância é então obtida a partir dos espaçamentos (ΔV) entre os picos adjacentes, $\Delta V = e/C$ (onde e é a carga do elétron). Sendo assim, a mudança de um simples elétron no núcleo da nanopartícula ocorre em intervalos de voltagem muito grandes [3]. Em 2006 Laaksonen *et. al* [5], analisando nanopartículas de ouro em soluções com moléculas dopantes, concluíram que os íons (moléculas dopantes) menores presentes na solução conseguiam permear a camada que envolve o núcleo da nanopartícula para fixar-se a uma certa distância do mesmo, e que isto afeta diretamente sua capacitância.

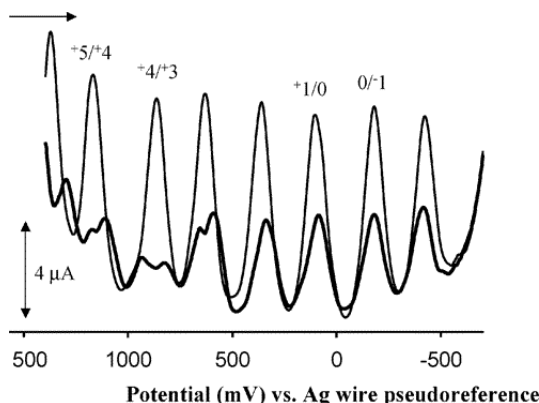


Figura 2.1: Medida de voltametria de pulso diferencial (DPV), feita por Hicks *et. al.* [3], para nanopartículas de ouro funcionalizadas em uma solução de etanol.

Alguns trabalhos também foram realizados com o objetivo de determinar uma estrutura para as nanopartículas de ouro funcionalizadas. Chaki *et. al.* [4], usando espectroscopia de massa não destrutiva com ionização por eletrospray (nondestructive electrospray ionization mass spectrometry - ESI-MS), concluíram que as nanopartículas analisadas são compostas de $[Au_{38}(SC_n)_{24}]^z$ e $[Au_{144}(SC_n)_{59}]^z$ com estados de carga $z \geq 0$, e que a preferência para a formação de nanopartículas destes tamanhos pode estar associada a fatores geométricos.

Cálculos DFT também tem sido utilizados para estudar e determinar estruturas das nanopartículas de ouro. Garzón *et. al.* [12] propuseram uma estrutura para as nanopartículas de Au_{38} , coberta por 24 moléculas de metiltiol (SCH_3), baseada numa estrutura assimétrica para o cluster. Pei *et. al.* [14] obtiveram um modelo para as nanopartículas $Au_{38}(SR)_{24}$ mais estável que o modelo proposto por Garzón *et. al.*. Este modelo está baseado em um núcleo formado por um bi-icosaedro Au_{23} , figura (2.2a), protegido por uma camada, figura (2.2b), que contém 15 átomos de ouro. Esta camada seria formada por três unidades curtas $[Au(SR)_2]$ e seis longas $[Au_2(SR)_3]$, resultando numa estrutura $Au_{23}[Au(SR)_2]_3[Au_2(SR)_3]_6$ ($R = CH_3$).

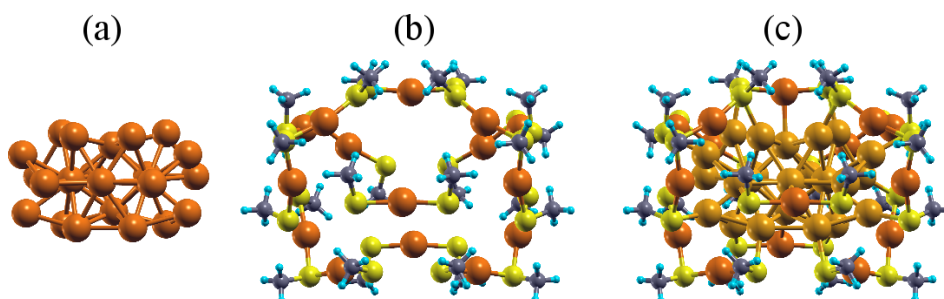


Figura 2.2: Estruturas das quais as nanopartículas estudadas são formadas: a) Núcleo, formado por um bi-icosaedro Au_{23} , protegido por uma camada b) $[Au(SR)_2]_3[Au_2(SR)_3]_6$ e c) o sistema conjunto: Núcleo + Camada. Nesta figura temos a nanopartícula $Au_{38}(SR)_{24}$ proposta por Pei *et. al.* [14] com $R = CH_3$.

Também utilizando esta idéia, Lopez-Acevedo *et. al.* [15] encontraram uma estrutura para $Au_{38}(SR)_{24}$ mais estável que as propostas por Pei *et. al.*. Usando cristalografia de raio-X Qian *et. al.* [9] determinaram a estrutura de $Au_{38}(SR)_{24}$ ($R = C_2H_4Ph$), que possui estrutura semelhante às estruturas de Pei *et. al.* e Lopez-Acevedo *et. al.*. As diferenças entre os três modelos, para as estruturas das nanopartículas, estão na simetria da camada que protege o núcleo.

Motivado por estes resultados, neste capítulo apresentaremos cálculos por primeiros princípios para estudar as mudanças nas propriedades de nanopartículas de ouro devido à interação com moléculas dopantes aceitadoras e doadoras. Consideramos como molécula doadora o tetrabutylamônio ($N(C_4H_9)_4$) e aceitadora o hexafluorofosfato (PF_6). Estas moléculas foram escolhidas por terem sido utilizadas em experimentos com condensados de nanopartículas de ouro [29], e com nanopartículas em solução [6, 30].

2.2 Metodologia

A metodologia empregada para obter os resultados está baseada no formalismo de primeiros princípios implementado no programa SIESTA [16]. Foi utilizado um conjunto de funções de base double- ζ complementada com orbitais de polarização (DZP), dentro da aproximação generalizada em termos do gradiente (GGA) para o funcional de troca e correlação. Todas as geometrias estudadas foram otimizadas até que as forças em cada átomo fossem menores que $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$. Usamos pseudopotenciais de norma conservada para descrever as interações entre os elétrons de valência e os elétrons do caroço. No caso dos átomos de ouro utilizamos correções relativísticas para os pseudopotenciais. Esta metodologia já foi empregada de modo satisfatório em trabalhos anteriores [31, 32] envolvendo nanopartículas de ouro.

Trabalhamos com dois modelos de nanopartículas funcionalizadas, ambas com a mesma estequiometria $Au_{38}(SR)_{24}$ ($R = C_nH_m$). Definiremos a referência à estrutura de Pei *et. al.* [14] como $Au_{38}(SR)_{24-1}$ (figuras (2.3a), (2.3b) e (2.3c)), e a estrutura de Qian *et. al.* [9] como $Au_{38}(SR)_{24-2}$ (figuras (2.3d), (2.3e) e (2.3f)). Para cada um destes dois modelos consideramos três tamanhos das moléculas que funcionalizam as nanopartículas de ouro, variando o número de átomos de carbono: 1C (CH_3), 2C (C_2H_5) e 3C (C_3H_7). Na figura (2.3) mostramos todas as estruturas das nanopartículas.

As estruturas das moléculas dopantes são mostradas nas figuras (2.4a) e (2.4b), hexafluorofosfato e tetrabutylamônio, respectivamente. Na figura (2.5) mostramos três exemplos dos sistemas estudados, nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24-1}$ na presença do dopante PF_6 (figura (2.5a)), $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-2}$ na presença do dopante $N(C_4H_9)_4$ (figura (2.5b)), e $Au_{38}(SC_3H_7)_{24-1}$ na presença do dopante PF_6 (figura (2.5c)).

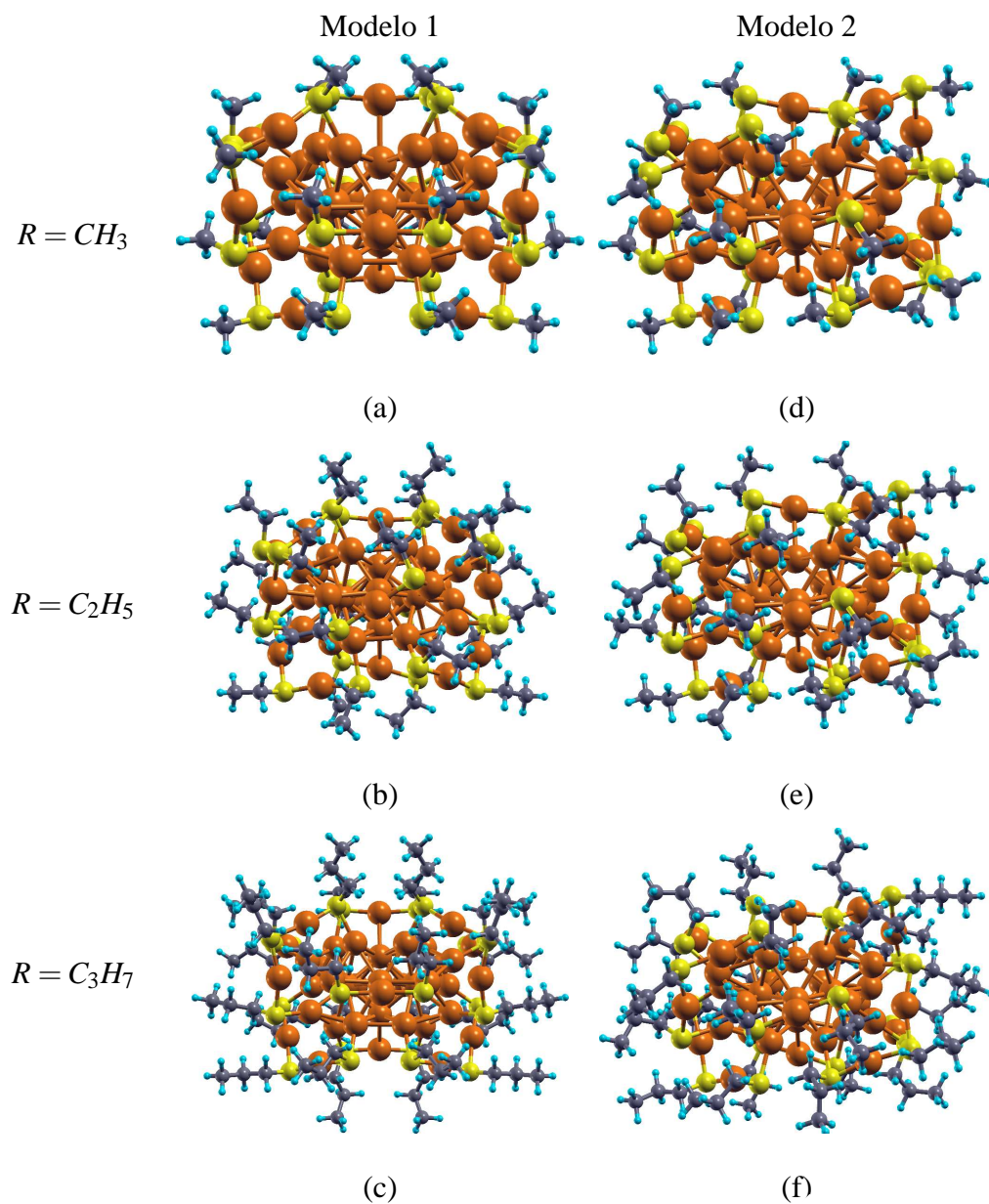


Figura 2.3: Modelos das nanopartículas $Au_{38}(SR)_{24}$ utilizadas nos cálculos: (2.3a) $R = CH_3$, (2.3b) $R = C_2H_5$ e (2.3c) $R = C_3H_7$ para $Au_{38}(SR)_{24-1}$, (2.3d) $R = CH_3$, (2.3e) $R = C_2H_5$ e (2.3f) $R = C_3H_7$ para $Au_{38}(SR)_{24-2}$.

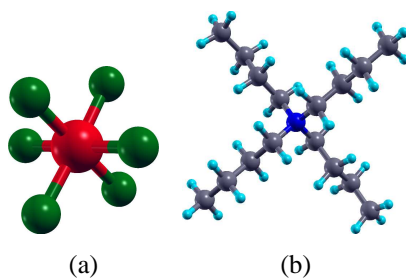


Figura 2.4: Modelos das moléculas de (2.4a) hexafluorofosfato e (2.4b) tetrabutilamônio.

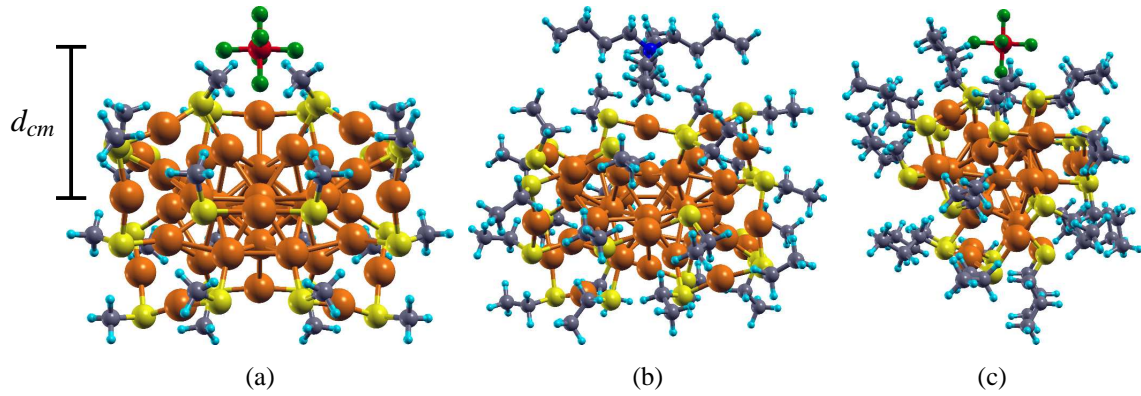


Figura 2.5: Exemplo de sistemas estudados neste trabalho. (2.5a) Nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24-1}$ com o dopante PF_6 . (2.5b) Nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-2}$ com o dopante $N(C_4H_9)_4$. (2.5c) Nanopartícula $Au_{38}(SC_3H_7)_{24-1}$ com o dopante PF_6 . Na figura (2.5a) d_{cm} é a distância entre o centro de massa da nanopartícula e o centro de massa da molécula.

2.2.1 Vínculo

Para os cálculos das nanopartículas na presença das moléculas dopantes foi proposto um vínculo de modo que a distância entre os centros de massa do dopante e da nanopartícula permanecesse fixo. Para que isso fosse possível fizemos

$$F_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F_i, \quad (2.1)$$

onde F_i é a força em cada átomo de um dado subsistema. Em seguida recalculamos as forças fazendo

$$F'_i = F_i - F_m. \quad (2.2)$$

Desta forma

$$\sum_{i=1}^N F'_i = 0. \quad (2.3)$$

As forças F_i são calculadas dentro do SIESTA utilizando-se o teorema de Hellmann-Feynman (seção 1.4). Este vínculo foi implementado dentro da subrotina **constr.f** do SIESTA para que as forças F'_i fossem utilizadas, em vez de F_i , para determinar a geometria do sistema. Para sistemas formados por duas ou mais partes, o procedimento acima é implementado para cada uma das partes separadamente. Com isso fazemos com que o centro de massa de cada uma das partes do sistema permaneça fixo.

2.3 Resultados

2.3.1 Propriedades estruturais e energéticas

Para estudar a estabilidade do sistema consideramos definimos o parâmetro ΔE , a diferença ΔE entre as energias totais dos dois modelos definida como

$$\Delta E = E_1 - E_2, \quad (2.4)$$

onde E_1 é a energia total para o modelo 1, e E_2 é a energia total para o modelo 2, sendo ambas para a geometria de equilíbrio. No caso da nanopartícula isolada, $E_i (i = 1, 2)$ é a energia total da nanopartícula. Para o sistema nanopartícula-dopante E_i é a energia total do sistema para a distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$ entre o centro de massa da nanopartícula e o centro de massa do dopante, como mostra a figura (2.7a).

Também foi definido um outro parâmetro que é a distância entre os centros de massa da nanopartícula e da molécula, d_{cm} como indicado na figura (2.5a), definida como

$$d_{cm} = |\vec{R}_{1cm} - \vec{R}_{2cm}|, \quad (2.5)$$

onde $\vec{R}_{1cm} = \sum_{i=1}^{N_n} \vec{r}_i m_i / \sum_{i=1}^{N_n} m_i$ é o vetor posição do centro de massa da nanopartícula, e $\vec{R}_{2cm} = \sum_{i=1}^{N_{mol}} \vec{r}_i m_i / \sum_{i=1}^{N_n} m_i$ o vetor posição do centro de massa da molécula dopante.

Primeiro consideramos a nanopartícula isolada, ou seja, sem a presença da molécula dopante. Para os três tamanhos da nanopartícula considerados aqui, com 1, 2 e 3 carbonos nas moléculas que as funcionalizam, $Au_{38}(SR)_{24-2}$ possui sempre energia total menor que $Au_{38}(SR)_{24-1}$. As diferenças, entre os dois modelos, na energia total são: $\Delta E = 0,38$ eV para $Au_{38}(SCH_3)_{24}$, $\Delta E = 1,23$ eV para $Au_{38}(SC_2H_5)_{24}$ e $\Delta E = 1,28$ eV para $Au_{38}(SC_3H_7)_{24}$.

Como mencionado anteriormente, a nanopartícula é formada por um núcleo e por uma camada que o protege (figura (2.2) e referência [14]). Este núcleo é o mesmo para os dois modelos. Então a diferença entre as estruturas dos dois modelos está na forma como a camada se liga ao núcleo. Na figura (2.6) podemos ver as diferenças entre as camadas dos dois modelos. Na figura (2.6c) vemos que, no modelo 1, os átomos da camada, rotulados por S1, S2 e S3, se ligam aos átomos do núcleo, rotulados por A1, A2 e A3, respectivamente. Já no modelo 2, figura (2.6d) o átomo S1 está ligado ao átomo A3, S2 com A1 e S3 com A2. Estas diferenças na estrutura da camada que envolve o núcleo da nanopartícula podem ser a origem das diferenças entre os dois modelos na energia total.

Para a nanopartícula na presença tanto do dopante PF_6 (hexafluorofosfato) como na presença do dopante $N(C_4H_9)_4$ (tetrabutilamônio) temos também o mesmo comportamento, a nanopartícula $Au_{38}(SR)_{24-2}$ continua sendo a mais estável, como pode ser visto nas figuras (2.7a - 2.7f). A diferença ΔE na energia total, para a posição de equilíbrio, entre os dois modelos é

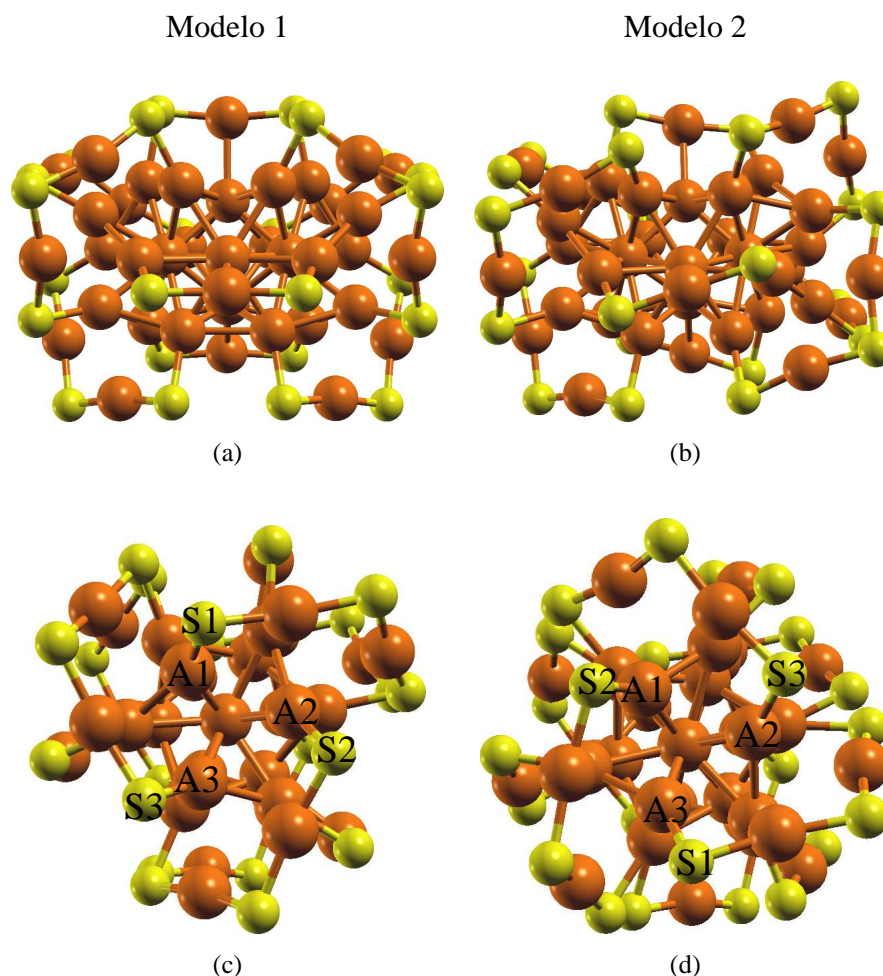


Figura 2.6: Estruturas das nanopartículas modelos 1 e 2. (2.6a) e (2.6b) vista frontal. (2.6c) e (2.6d) vista lateral. O grupo C_nH_m foi omitido para uma melhor visualização das diferenças entre os dois modelos.

mostrada na tabela (2.1). Nela também notamos que, em geral, o modelo 2 tem energia total menor em aproximadamente 0,9 eV, para o dopante PF_6 , que o modelo 1. Para a nanopartícula $Au_{38}(SC_3H_7)_{24}-1$, a posição de menor energia não foi encontrada (figura (2.7f)). Isto pode ser devido à maior liberdade que as moléculas que funcionalizam a nanopartícula e que o dopante tetrabutylamônio têm de se ajustarem, encontrando assim uma configuração de menor energia.

Nas figuras (2.7a - 2.7f), podemos ver também que o modelo 2 apresentou sempre distâncias d_{cm} menores que o modelo 1, independente da molécula dopante usada e do tamanho da molécula que funcionaliza a nanopartícula, 1C, 2C e 3C. Na tabela (2.1) podemos ver que o modelo 2 apresentou sempre distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$ menor que o modelo 1 para o dopante PF_6 . Em geral o modelo 2 apresentou distâncias de equilíbrio de 1,00 a 1,26 Å menor que o modelo 1 para este dopante. No caso do dopante $N(C_4H_9)_4$ o modelo 2 apresentou uma distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$ menor, em aproximadamente, 0,30 Å que o modelo 1 para $R = CH_3$, enquanto

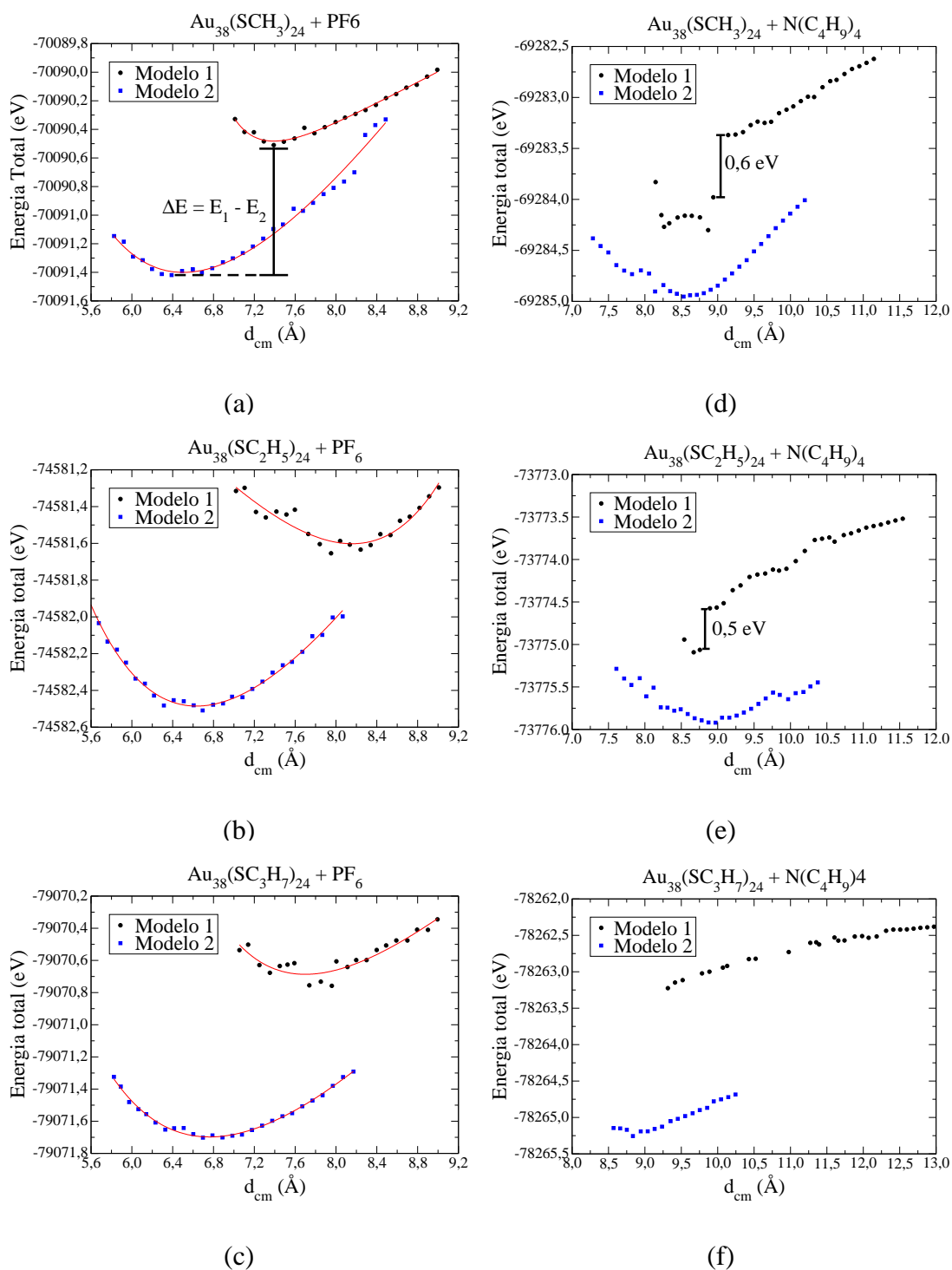


Figura 2.7: Gráficos da energia total em função da distância do centro de massa. $Au_{38}(SR)_{24} + PF_6$ (2.7a, 2.7b e 2.7c), para $R = CH_3, C_2H_5$ e C_3H_7 e $Au_{38}(SR)_{24} + N(C_4H_9)_4$ (2.7d, 2.7e e 2.7f) respectivamente.

que para $R = C_2H_5$ foi o modelo 1 que teve o valor menor, em aproximadamente, $0,30 \text{ \AA}$ para $d_{cm}^{(e)}$. Observando a figura (2.8) podemos buscar uma explicação para este comportamento. Nela temos a estrutura da nanopartícula $Au_{38}(C_2H_5)_{24}-1$ na presença do dopante $N(C_4H_9)_4$, antes

Tabela 2.1: Distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$, em Å, entre o centro de massa da nanopartículas e o centro de massa do dopante e ΔE diferença entre as energias dos dois modelos neste caso.

R	PF_6			$N(C_4H_9)_4$		
	$d_{cm}^{(e)}$			$d_{cm}^{(e)}$		
	Modelo 1	Modelo 2	ΔE	Modelo 1	Modelo 2	ΔE
CH_3	7,39	6,39	0,91	8,87	8,53	0,65
C_2H_5	7,95	6,69	0,85	8,67	8,97	0,83
C_3H_7	7,96	6,70	0,94	—	8,84	—

(figura 2.8a) e depois (figura (2.8b)) dos cálculos. Como pode ser visto, na região delimitada pelo pontilhado, algumas moléculas que funcionalizam a nanopartícula sofreram uma repulsão, se afastando da molécula dopante. Com isso o espaço naquela região ficou maior permitindo uma maior aproximação do dopante. Já para a $Au_{38}(C_2H_5)_{24-2}$ isso não aconteceu e a nanopar-

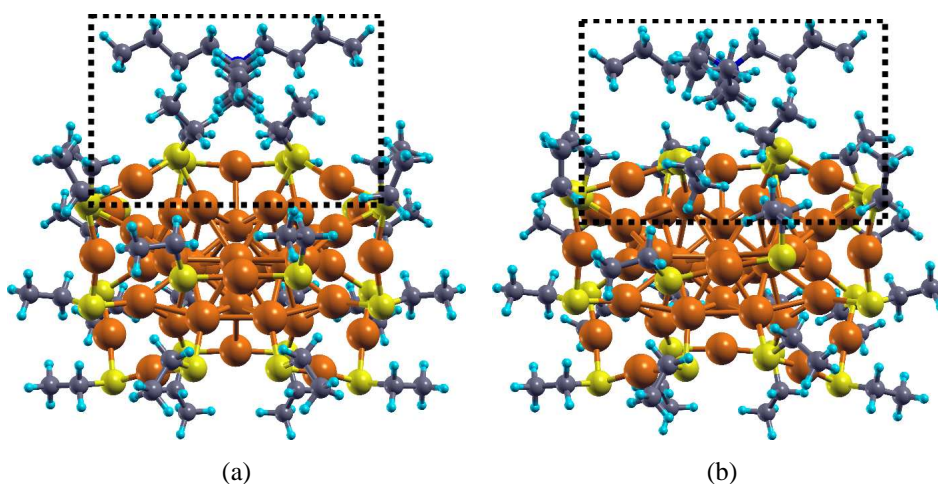


Figura 2.8: Nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$ para a distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)} = 8,67$ Å, antes (2.8a) e depois (2.8b) da otimização. A região pontilhada indica a parte da estrutura que se modificou após o cálculo.

tícula ficou com a sua estrutura semelhante à estrutura inicial mantendo, assim, o dopante mais afastado da nanopartícula. Por isso o modelo 1 apresentou uma menor distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$ que o modelo 2.

Nas figuras (2.7d) e (2.7e) pode ser visto que existe uma descontinuidade na energia total de $\sim 0,6$ eV para a nanopartículas $Au_{38}(SCH_3)_{24-1}$ entre as distâncias do centro de massa 8,94 Å e 9,14 Å, e de $\sim 0,5$ eV para a nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$ entre as distâncias do centro de massa 8,75 Å e 8,89 Å. Esta diferença pode estar associada a uma alteração na estrutura da

molécula dopante e da nanopartícula. Observando a figuras (2.9) podemos ver, destacadas por retângulos pontilhados, as principais alterações ocorridas na estrutura geométrica das nanopartículas. O que aconteceu tanto para a nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24-1}$ quanto para $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$, foi uma mudança na orientação de uma das moléculas que funcionalizam as nanopartículas.

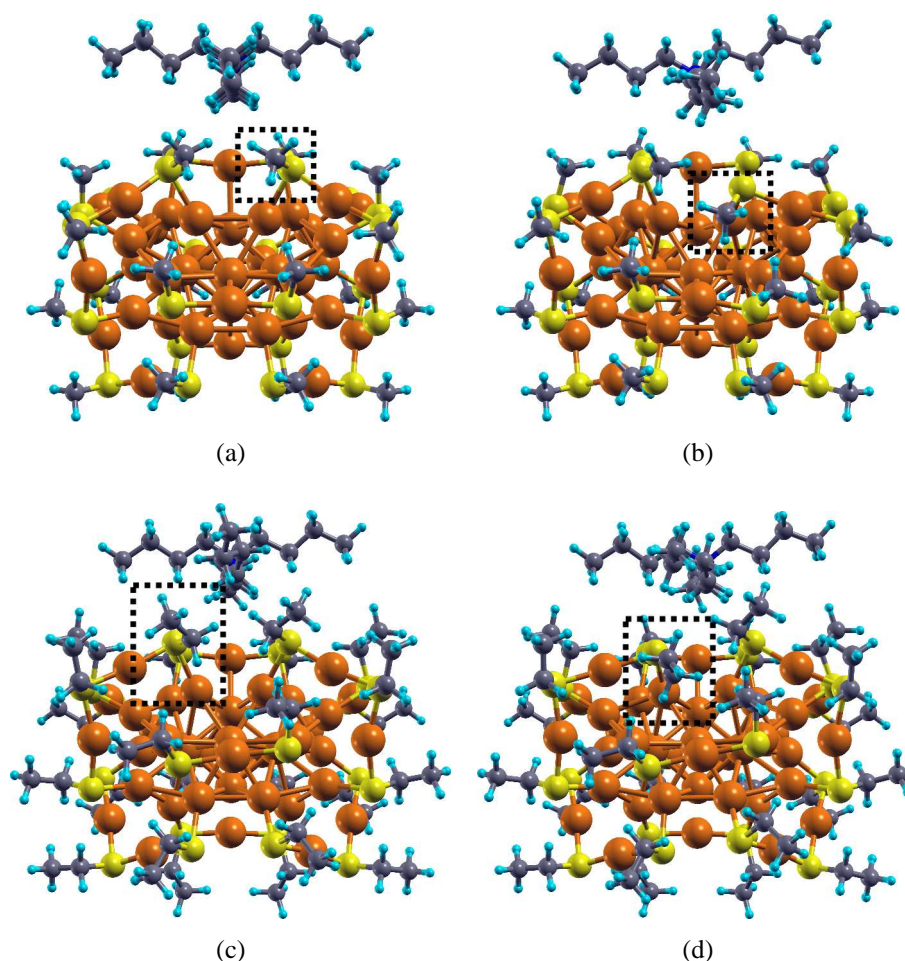


Figura 2.9: Nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24-1}$ para $d_{cm} = 8,94 \text{ \AA}$ (figura (2.9b)) e $d_{cm} = 9,14 \text{ \AA}$ (figura (2.9a)) e $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$ para $d_{cm} = 8,75 \text{ \AA}$ (figura (2.9d)) e $d_{cm} = 8,89 \text{ \AA}$ (figura (2.9c)), ambas na presença do dopante $N(C_4H_9)_4$. Os retângulos tracejados indicam o local onde ocorreu a modificação mais significativa na nanopartícula.

Outro fato observado é que, para a nanopartícula $Au_{38}(SC_3H_7)_{24-1}$ na presença do dopante $N(C_4H_9)_4$, não foi possível realizar cálculos para $d_{cm} < 8,54 \text{ \AA}$ (figura (2.7e)) mantendo as estruturas da nanopartícula e da molécula dopante. Devido à forte interação dos átomos da nanopartícula com os átomos do dopante, a estrutura do dopante sofre uma alteração, com o desprendimento de dois átomos de hidrogênio da sua estrutura e formando uma molécula de H_2 . Como resultado desta alteração a energia do sistema aumenta $\sim 1,6 \text{ eV}$. Os dois átomos que se desprenderam, formando H_2 , foram removidos dos átomos de carbono 1 e 2 indicados na

figura (2.10).

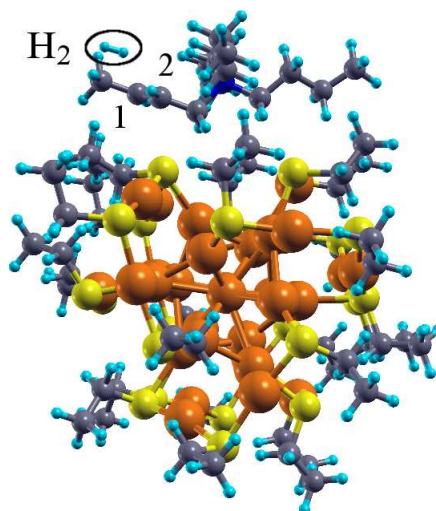


Figura 2.10: Nanopartícula $Au_{38}(SC_2H_5)_{24-1}$ com o dopante $N(C_4H_9)_4$ para um distância do centro de massa $8,38 \text{ \AA}$. Em destaque temos os dois átomos de hidrogênio, que se desprenderam dos átomos de carbono indicados pelos números 1 e 2.

Fazendo uma comparação entre a interação da nanopartícula com o dopante PF_6 e com o dopante $N(C_4H_9)_4$, observamos que o dopante PF_6 apresenta sempre $d_{cm}^{(e)}$ menor que o dopante $N(C_4H_9)_4$. Isto se deve ao seu pequeno tamanho, tornando-os hábeis para permear os espaços que existem na camada que protege o núcleo da nanopartículas. Este resultado esta de acordo com a discussão qualitativa feita por Laaksonen [5].

2.3.2 Transferência de carga

A transferência de carga foi calculada através da análise da carga de Mulliken, e definiremos a quantidade Δq como sendo o excesso de carga na nanopartícula devido a dopagem, e que $\Delta q > 0$ para o dopante PF_6 , e $\Delta q < 0$ para o dopante $N(C_4H_9)_4$.

Nas figuras (2.11a - 2.11f) temos a análise da transferência de carga entre a nanopartícula e a molécula dopante em função da distância relativa aos centros de massa dos dois subsistemas. Nestas figuras podemos ver que, independente da distância d_{cm} , os valores de Δq são menores para o modelo 1 com o dopante PF_6 (figuras (2.11a - 2.11c)). Quando se trata do dopante $N(C_4H_9)_4$ os valores de Δq ficam bem próximos para os dois modelos (figuras (2.11d - 2.11f)).

Na tabela (2.2) podemos ver os valores de Δq para a distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$. Nela, notamos que a carga transferida fica entre 0,6 e 0,7e para o dopante PF_6 , e entre -0,7 e -0,6e para o dopante $N(C_4H_9)_4$, independente da nanopartícula (modelo 1 ou 2).

Tabela 2.2: Carga transferida Δq , unidades eletrônicas, para distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$.

R	Δq			
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 1	Modelo 2
	PF_6	PF_6	$N(C_4H_9)_4$	$N(C_4H_9)_4$
CH_3	0,67	0,66	-0,67	-0,62
C_2H_5	0,63	0,68	-0,69	-0,68
C_3H_7	0,65	0,66	—	-0,64

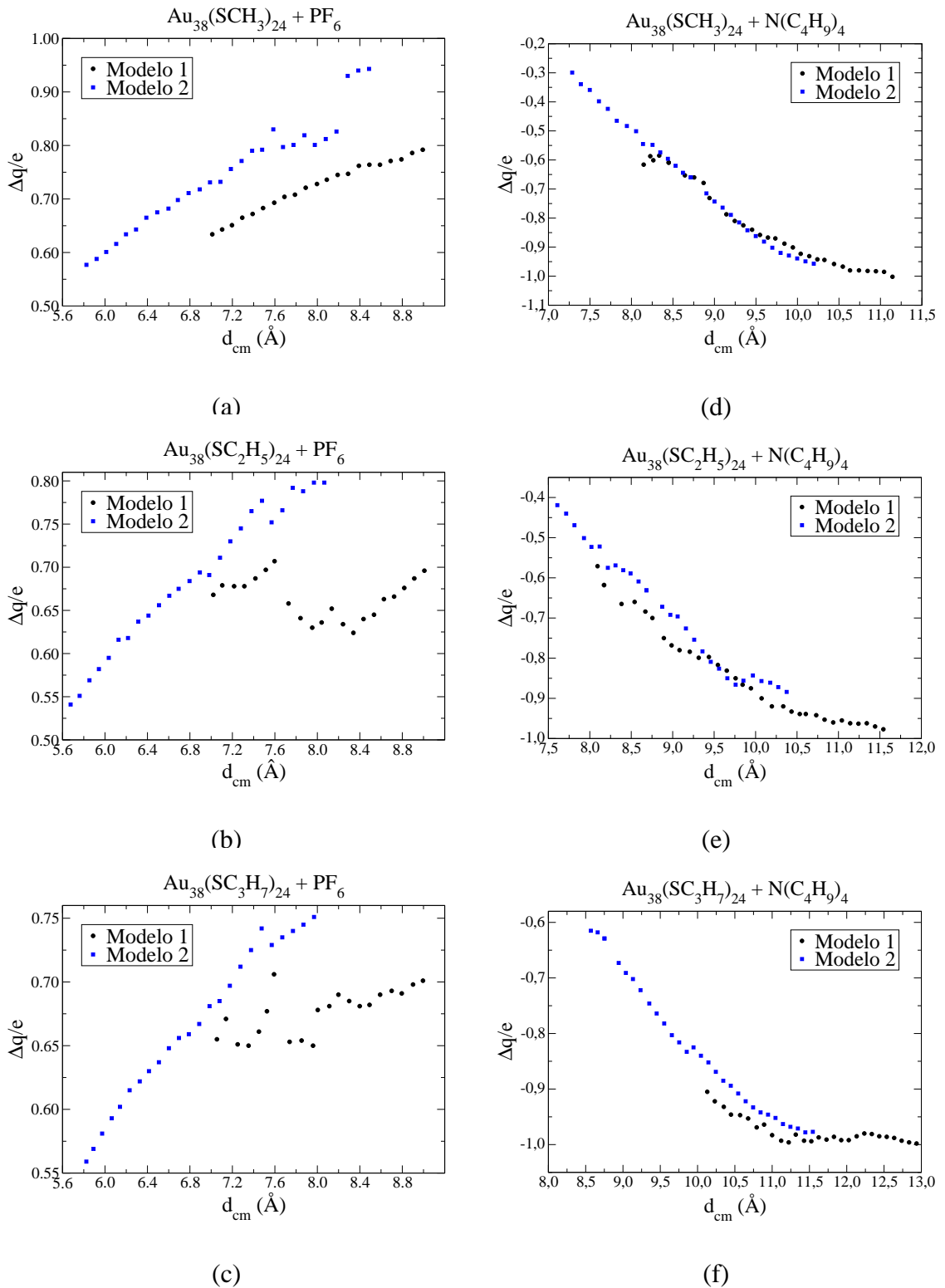


Figura 2.11: Carga transferida em função da distância do centro de massa. $Au_{38}(SR)_{24} + PF_6$ (2.11a - 2.11c) para $R = CH_3, C_2H_5$ e C_3H_7 e $Au_{38}(SR)_{24} + N(C_4H_9)_4$ (2.11d - 2.11f), respectivamente.

2.3.3 Propriedades eletrônicas para muitos dopantes

Até aqui fizemos a análise da nanopartícula na presença de apenas uma molécula dopante. Entretanto, o que aconteceria com a estrutura eletrônica da nanopartícula se aumentarmos o número de dopantes em torno dela? Para responder a esta questão, fizemos cálculos aumentando o número N (N variando de 1 a 8) de dopantes PF_6 em torno da nanopartícula $Au_{38}(SR)_{24-1}$, para $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$. Martins *et. al.* [31] mostraram que o regime de transferência de carga muda com o número de dopantes para uma nanopartícula de Au_{38} funcionalizada por 24 moléculas de metiltiol. Nosso objetivo aqui é verificar o comportamento do regime de transferência de carga com o tamanho das moléculas que funcionalizam a nanopartícula. Na figura (2.12) podemos ver as estruturas para as nanopartículas na presença de oito moléculas dopantes.

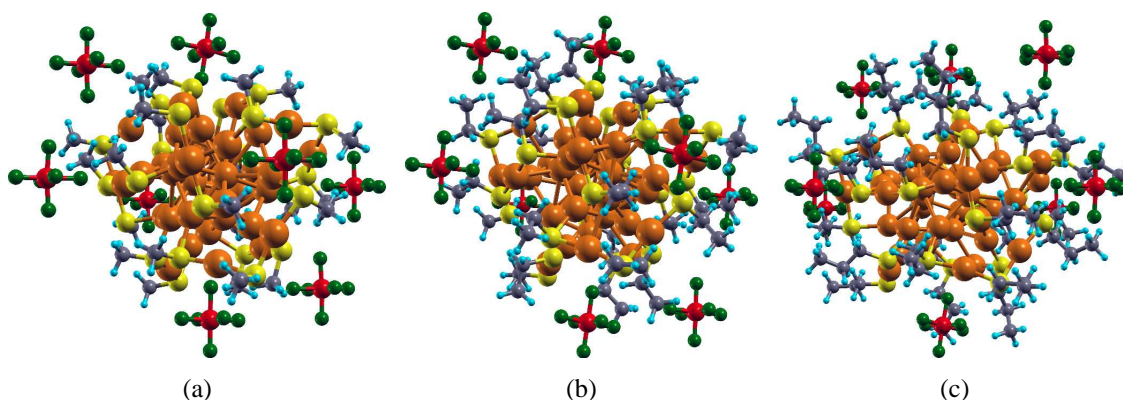


Figura 2.12: Estruturas: (2.12a) $Au_{38}(SCH_3)_{24}$, (2.12b) $Au_{38}(SC_2H_5)_{24}$ e (2.12c) $Au_{38}(SC_3H_7)_{24}$ na presença de oito moléculas dopantes.

Para estes sistemas fizemos a análise da transferência de carga Δq , figura (2.13a), e da densidade projetada de estados, figuras (2.14 - 2.16), em função do número de dopantes N . Na figura (2.13a) observamos que, para um número baixo de dopantes ($N = 1, 2$), a quantidade de carga transferida para os dopantes Δq tem um comportamento aproximadamente linear, como indicado pela reta tracejada na figura. À medida que aumentamos o número de dopantes em torno da nanopartícula, para cada dopante adicionado uma quantidade de carga, $\Delta q \simeq 0,70e$, é transferida da nanopartícula para os dopantes. Este valor permanece constante até um valor crítico N_c do número de dopantes, quando o regime de transferência de carga muda. A partir de N_c a mudança no regime de transferência de carga implica numa transferência de carga menor para cada dopante adicionado em torno da nanopartícula.

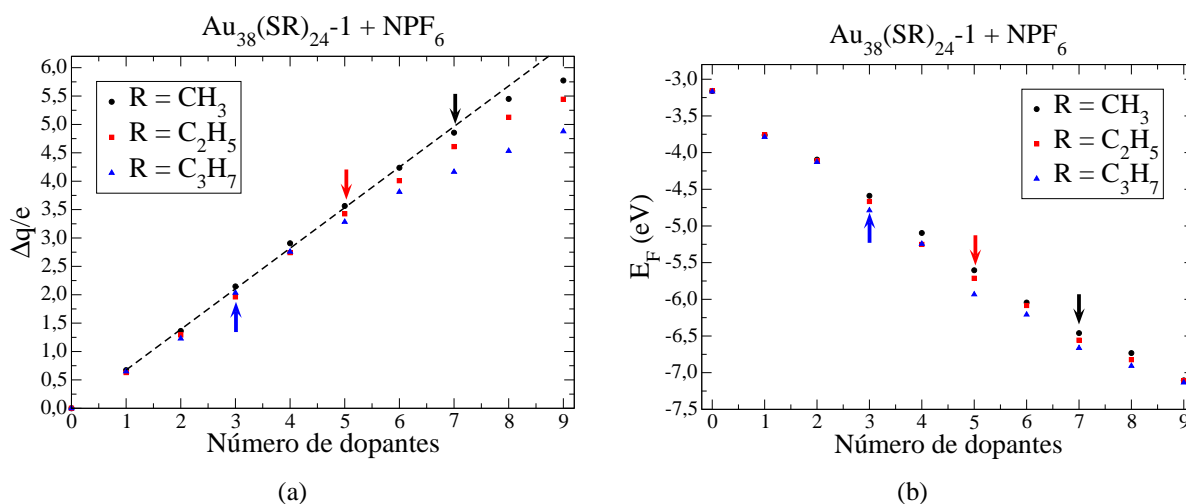


Figura 2.13: Gráfico da carga transferida Δq , (2.13a), e variação da energia de Fermi E_F , (2.13b), em função do número N de dopantes em torno da nanopartícula. As setas indicam os valores da concentração crítica N_c .

Para entender este comportamento, analisamos a densidade de estados (DOS), figuras (2.14 - 2.16). Nestas figuras notamos que, para um número baixo de dopantes, os estados eletrônicos aceitadores do PF_6 , desocupados na molécula isolada e neutros, se tornam totalmente ocupados, situando-se energeticamente muito muito abaixo da energia de Fermi E_F . Isto se reflete na transferência de carga, permitindo uma transferência aproximadamente constante para cada dopante adicionado em torno da nanopartícula. Quando número de dopantes chega ao valor crítico N_c , os dopantes passam a ter estados moleculares na energia de Fermi E_F , e o sistema passa a ter estados parcialmente preenchidos. Isto explica porque o regime de transferência de carga muda, e porque temos uma transferência de carga menor a partir de N_c , para cada dopante adicionado em torno da nanopartícula. Da análise da densidade de estados (DOS) fica fácil determinar os valores de N_c para cada tamanho da nanopartícula considerado aqui. Os valores de N_c obtidos aqui foram: $N_c = 7$ para $R = \text{CH}_3$ (figura (2.14)), $N_c = 5$ para $R = \text{C}_2\text{H}_5$ (figura (2.15)) e $N_c = 3$ para $R = \text{C}_3\text{H}_7$ (figura (2.16)). Estes valores estão indicados por setas na figura (2.13a).

Já na figura (2.13b) temos o comportamento da energia de Fermi em função do número N de dopantes. Nesta figura vemos que, para uma concentração baixa de dopantes, não existe diferença entre as energias de Fermi para os três tamanhos de nanopartículas consideradas aqui (1C, 2C e 3C). Com o aumento da concentração de dopantes em torno da nanopartícula, as energias de Fermi para as três nanopartículas passam a ficar ligeiramente diferentes umas das outras a partir do valor da concentração crítica, N_c , indicando, assim, uma mudança no regime de transferência de carga.

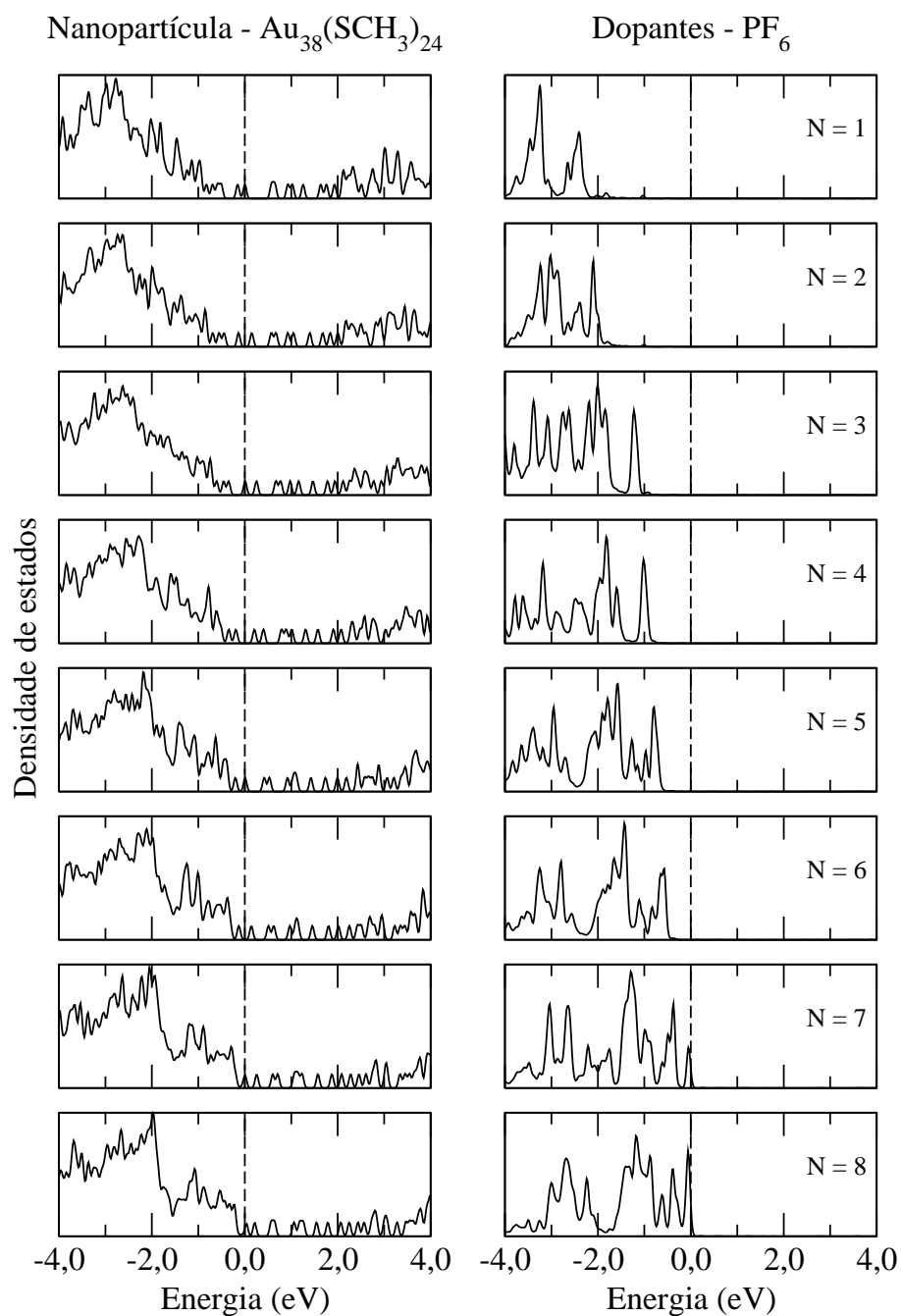


Figura 2.14: Densidade projetada de estados na nanopartícula $Au_{38}(SCH_3)_{24}$ e nos dopantes PF_6 . O número de dopantes varia de um até oito.

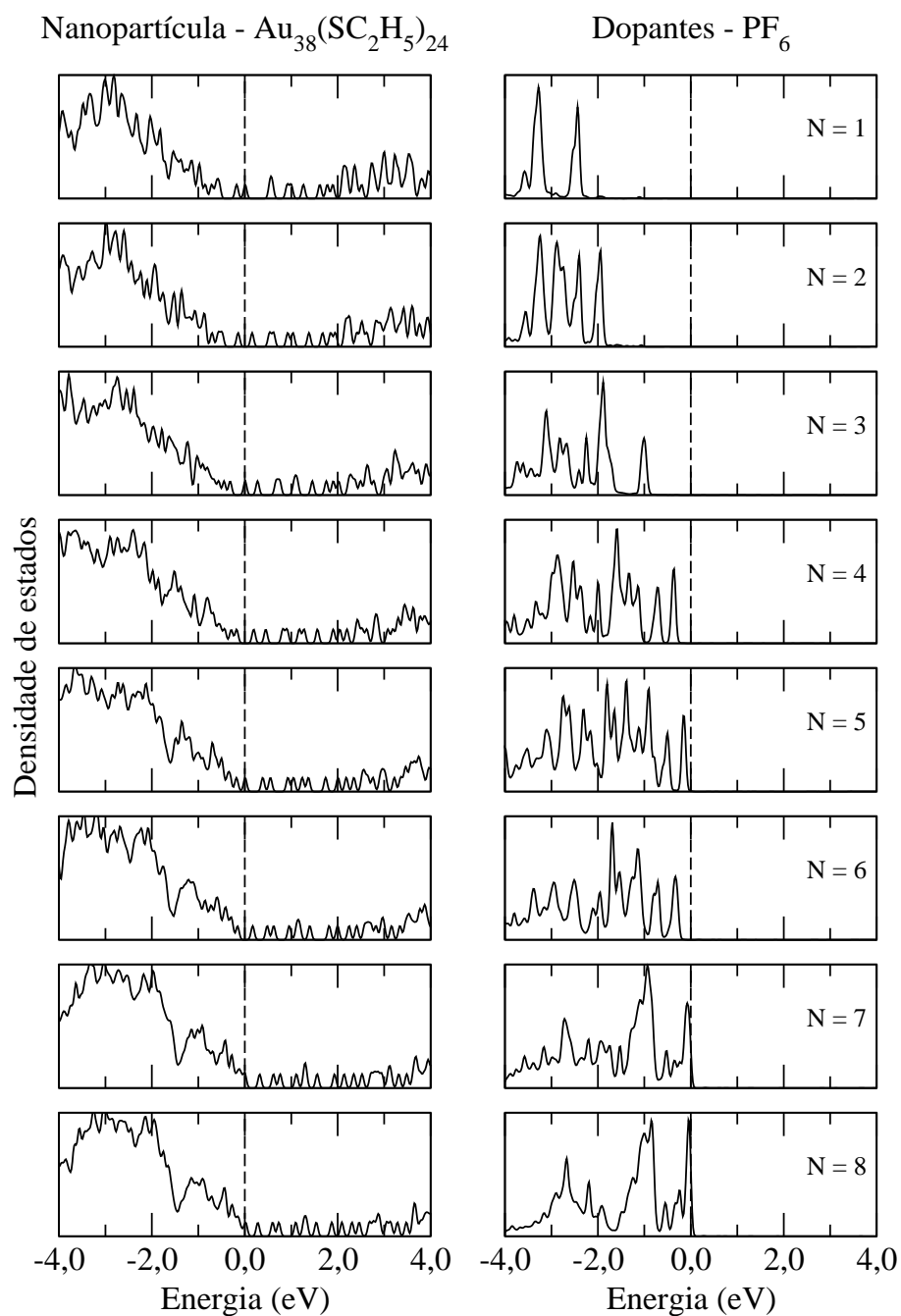


Figura 2.15: Densidade projetada de estados na nanopartícula $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_5)_{24}$ e nos dopantes PF_6 . O número de dopantes varia de um até oito.

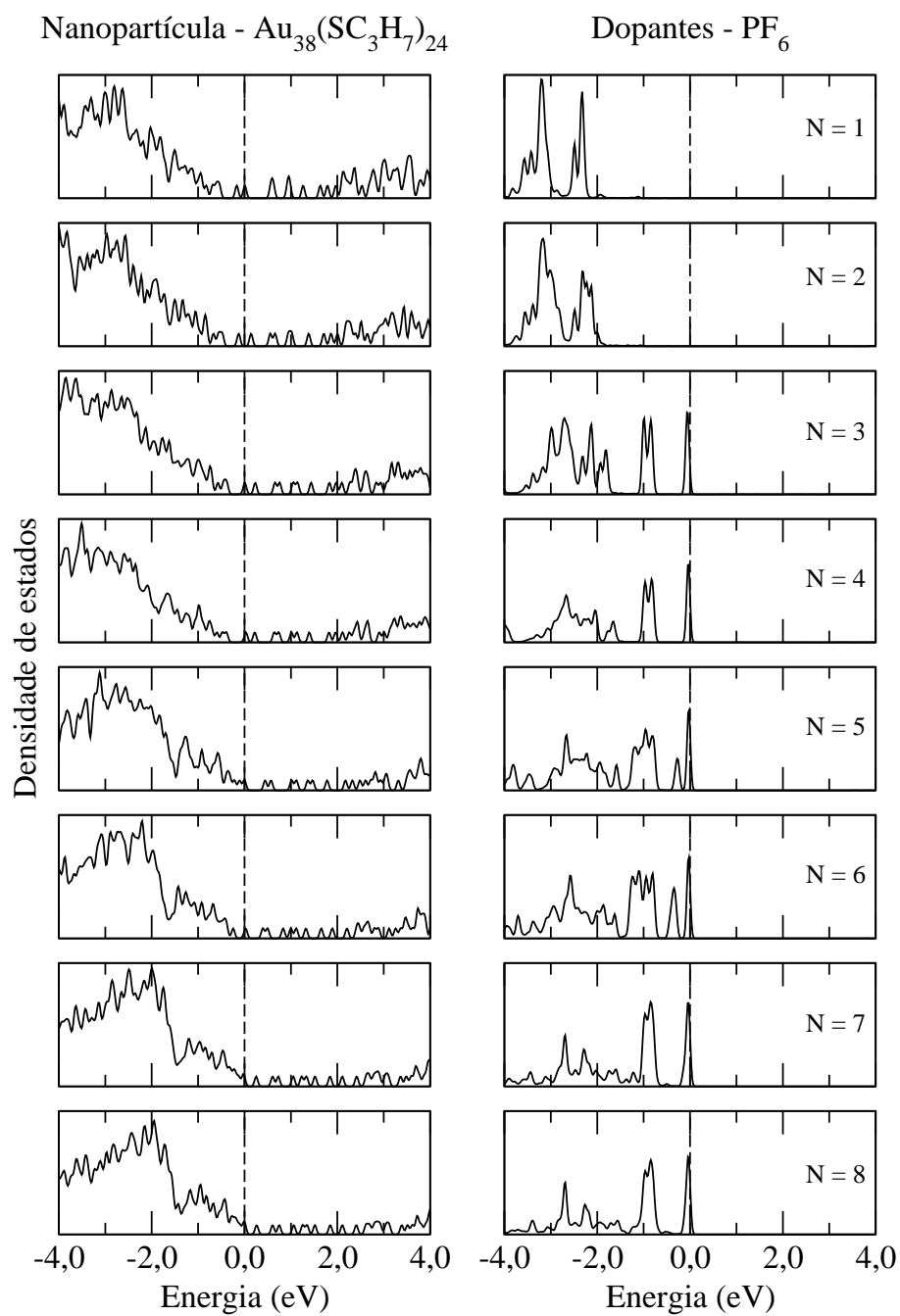


Figura 2.16: Densidade projetada de estados na nanopartícula $Au_{38}(SC_3H_7)_{24}$ e nos dopantes PF_6 . O número de dopantes varia de um até oito.

Considerações Finais

Neste trabalho, mostramos os resultados obtidos para o estudo das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanopartículas de ouro, funcionalizadas por moléculas ligantes (alcanotíóis), na presença de moléculas doadoras e aceitadoras. Primeiro concluímos que o dopante menor (hexafluorofosfato PF_6) apresenta distância de equilíbrio $d_{cm}^{(e)}$ relativa ao centro de massa da nanopartícula menor que o dopante $N(C_4H_9)_4$ (tetrabutilamônio). A explicação para este fato foi que, devido ao seu pequeno tamanho o dopante PF_6 consegue permear os espaços existentes na camada que envolve o núcleo da nanopartícula. Em seguida, notamos que o modelo 2 para a nanopartícula apresentou-se mais estável, do ponto de vista da energia total, que o modelo 1 utilizado. Também foi observado que este resultado permanece válido independente do tamanho das moléculas ligantes que funcionalizam a nanopartícula $Au_{38}(SR)_{24}$, $R = CH_3$, $R = C_2H_5$ e $R = C_3H_7$. O motivo para isto está na forma com que a camada que protege o núcleo se liga a ele, favorecendo assim a uma estrutura de menor energia, mesmo no caso da nanopartícula isolada. Observamos também uma dependência linear da transferência de carga Δq com o número de dopantes PF_6 em torno da nanopartícula, para o modelo 1, até um certo valor crítico. Para grande valores de N , a transferência de carga varia em um novo regime. Por fim, notamos que o valor crítico do número de dopantes depende do tamanho das moléculas que funcionalizam a nanopartícula. Os valores encontrados foram: $N_c = 7$ para $R = CH_3$, $N_c = 5$ para $R = C_2H_5$ e $N_c = 3$ para $R = C_3H_7$.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc. Commun.*, page 801, 1994.
- [2] Jocelyn F. Hicks, Allen C. Templeton, Shaowei Chen, Kevin M. Sheran, Ramesh Jasti, Royce W. Murray, Justin Debord, T. Gregory Schaaff, and Robert L. Whetten. The monolayer thickness dependence of quantized double-layer capacitances of monolayer-protected gold clusters. *Analytical Chemistry*, 71(17):3703–3711, 1999.
- [3] J. F. Hicks, D. T. Miles, and R. W. Murray. Quantized double-layer charging of highly monodisperse metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124:13322–13328, 2002.
- [4] N. K. Chaki, Y. Negish, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, and T. Tsukuda. Ubiquitous 8 and 29 kDa gold: Alkanethiolate cluster compounds: Mass-spectrometric determination of molecular formulas and structural implications. *Journal of the American Chemical Society*, 130:8608–8610, 1994.
- [5] T. Laaksonen, O. Pelliniemi, and B. M. Quinn. Ion permeability of pores on nanoparticle surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 128:14341–14346, 2006.
- [6] Timo Laaksonen. *Monolayer protected clusters: Electrostatics, stability and applications*. PhD thesis, Helsinki University of Technology, 2007. Disponível em: <http://lib.tkk.fi/Diss/2007/isbn9789512288861/>.
- [7] J. F. Parker, J. E. F. Weaver, F. McCallum, C. A. Fields-Zinna, and R. W. Murray. Synthesis of monodisperse [oct₄n⁺] [Au₂₅(SR)₁₈⁻] nanoparticles, with some mechanistic observations. *Langmuir*, 26(16):13650–13654, 2010.
- [8] J. F. Parker, K. A. Kacprzak, O. Lopez-Acevedo, H. Häkkinen, and R. W. Murray. Experimental and density functional theory analysis of serial introductions of electron-withdrawing ligands into the ligand shell of a thiolate-protected. *J. phys. Chem. C*, 114:8276–8281, 2010.

- [9] H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, and R. Jin. Total structure determination of thiolate-protected au₃₈ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132:8280, 2010.
- [10] Z. Wu and R. Jin. On the ligand's role in the fluorescence of gold nanoparticles. *NanoLett.*, 10(7):2568–2573, 2010.
- [11] S. Chen and R. W. Murray. Quantized capacitance charging of monolayer-protected au clusters. *J. phys. Chem. B*, 102:9898–9907, 1998.
- [12] I. L. Garzón, C. Rovira K. Michaelian, M. R. Beltrán, P. Ordejón, J. Junquera, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. Chirality and electronic structure of the thiolate-protected au₃₈ nanocluster. *Physical Review Letters*, 85(24):5250, 2000.
- [13] H. Häkkinen, M. Walter, and H. Grönbeck. Divide and protect: Capping gold nanocluster with molecular gold-thiolate rings. *J. phys. Chem. B*, 110:9927–9931, 2006.
- [14] Y. Pei, Y. Gao, and X. C. Zeng. Structural prediction of thiolate-protected au₃₈: Face-fused bi-icosahedral au core. *Journal of the American Chemical Society*, 130:7830, 2008.
- [15] O. Lopez-Acevedo, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen, and C. M. Aikens. Chirality and electronic structure of the thiolate-protected au₃₈ nanocluster. *Journal of the American Chemical Society*, 132:8210–8218, 2010.
- [16] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, 2002.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [19] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [20] Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [21] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [22] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, Nov 1979.

- [23] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, Jan 1991.
- [24] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, May 1982.
- [25] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, Apr 1990.
- [26] James R Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8):R33–R50, 2000.
- [27] Peter Atkins and Ronald Friedmna. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford-University Press, New york, 2007.
- [28] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcaomo molecular wave functions. i. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955.
- [29] S. W. Boettcher, N. C. Strandwitz, M. Schierhorn, N. Lock, M. C. Lonergan, and G. D. Stucky. Tunble electronic interfaces between bulk semiconductors and ligand-stabilized nanoparticle assemblies. *Nature Materials*, 6:592, 2007.
- [30] J. J. Pietron, J. F. Hicks, and R. W. Murray. Using electrons stored on quantized capacitors in electron transfer reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 121:5565–5570, 1999.
- [31] Jonathan da Rocha Martins, Ronaldo J. C. Batista, and Hélio Chacham. Doped assemblies of gold nanoparticles: Structural and electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 132(34):11929–11933, 2010.
- [32] R. J. C. Batista, M. S. C. Mazzoni, and H. Chacham. First-principles investigation of electrochemical properties of gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 21(065705), 2010.

