

NANOESTRUTURAS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

SIMONE SILVA ALEXANDRE

Orientador: Prof. Hélio Chacham

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de DOUTOR EM FÍSICA.

Dezembro de 2002

Agradecimentos

Este trabalho não seria possível sem o apoio das agências que me financiaram e especialmente sem a colaboração de várias pessoas que participaram da minha vida neste período. Por isso gostaria de agradecer com muito carinho:

Ao meu orientador Hélio Chacham pela sua orientação segura, por tudo que me ensinou e sobretudo por ser um exemplo de quem gosta do que faz.

Aos colaboradores, Ricardo Wagner Nunes, José Maria Soler e Emílio Artacho, pela grande contribuição à esta tese e à minha formação.

Ao Mário por todo seu apoio e companherismo.

À minha família por ser minha fonte inesgotável de amor.

Ao Emílio, Luiza, Elena, Maria e Inês, por me acolherem em sua casa em Cambridge.

À Delfina, Ramon e Patrícia, pelos momentos em que me sentia em casa em Madrid.

Aos meus anjos visíveis, Cris, Xu, Aline, Óscar, Chafia e Vanessa.

Aos meus amigos, Bira, Moniquinha, Mônica, Luiz, Gegê, Marivi, Nathan, Sandrine, Javier, William.

A todos os meus colegas pelos momentos de descontração.

Aos colegas do grupo de estrutura eletrônica.

Às co-habitantes que dividiram a casa e a vida comigo neste período, Naza, Sil,

Kissia e Dani.

A todos que trabalham na parte administrativa, especialmente à Cristina Lacerda.

Às agências, CNPq, capes e instituto do milênio.

Conteúdo

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1 Introdução	1
1.1 Revisão histórica	2
1.1.1 Descoberta e produção de fulerenos	2
1.1.2 Transporte elétrico em DNA	7
2 Metodologia	13
2.1 Introdução	13
2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	15
2.3 Teoria do funcional da densidade	18
2.4 Pseudopotenciais	22
2.5 Implementação da metodologia - Programa SIESTA	26
2.5.1 A Escolha da base	27
2.5.2 Obtenção dos elementos de matriz do Hamiltoniano	28
2.5.3 Solução do Hamiltoniano	30

2.5.4	Energia Total	30
3	Estrutura e energética de fulerenos de nitreto de boro: A lei da estequiometria	32
3.1	Motivação	32
3.2	Estruturas dos fulerenos	33
3.3	Estabilidade relativa	36
3.3.1	Propriedades de escalamento da energia com o número de átomos	41
3.4	Conclusões	43
4	Dímeros e sólidos formados por fulerenos de nitreto de boro	45
4.1	Motivação	45
4.2	Dímeros	46
4.3	Sólidos	49
4.4	Propriedades mecânicas	54
4.5	Conclusões	55
5	Propriedades polarônicas em DNA	56
5.1	Motivação	56
5.2	Definição de polaron	57
5.3	Otimização das geometrias	59
5.4	Energia de ligação do pequeno polaron	63
5.5	O Modelo de Holstein	64
5.6	Distribuição espacial da carga	66

5.7	Estimativa da energia de ativação	70
5.8	Conclusões	70
6	Conclusões	72
A	Artigos publicados	80

Resumo

Utilizamos cálculos de primeiros princípios para investigar três problemas em nanociências. No primeiro trabalho estudamos como a estequiometria afeta a formação de fulerenos de nitreto de boro. Neste caso, observamos que dependendo do tamanho das moléculas e do ambiente onde estas são produzidas, uma das classes (estequiométricos ou não estequiométricos) é favorecida. Em um segundo trabalho, investigamos geometrias e propriedades físicas de dímeros e sólidos formados por estes fulerenos. Prevemos que os sólidos e dímeros formados apresentam diferentes características dependendo de suas estequiometrias. Em um terceiro trabalho, investigamos o acoplamento elétron-rede em DNA seco. Nossos cálculos mostraram que este acoplamento é essencial para a descrição das propriedades de transporte do DNA seco, sendo que este deverá conduzir através de *hopping* de pequenos polarons.

Abstract

We employed first-principles calculations to investigate three different problems in nanoscience. In the first work, we studied how the stoichiometry affects the formation of boron nitride fullerenes. In this case, we observed that depending on the size of the molecules and on the environment in which they are produced one of the two classes (stoichiometric and non-stoichiometric) is favored. In a second work, we investigated geometries and physical properties of dimers and solids formed by these fullerenes. We predicted that these solids and dimers show different properties depending on their stoichiometry. In a third work, we investigated the electron-phonon coupling in a dry-DNA. Our calculations showed that this coupling is essential in describing the transport properties in dry-DNA, and that the DNA should conduct by means of small polaron hopping.

Capítulo 1

Introdução

Em 1964 e 1965, Hohenberg, Kohn e Sham [1, 2] fundamentaram as bases da teoria do funcional da densidade (DFT, density function theory). Desde então este método tem sido extensivamente empregado no cálculo das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de materiais. Estes cálculos *ab initio* (ou de primeiros princípios) se tornaram uma poderosa ferramenta para o conhecimento das características de diversos sistemas.

Neste trabalho, empregamos cálculos de primeiros princípios para investigar propriedades eletrônicas e estruturais, bem como aspectos relacionados à estabilidade de diversos sistemas nano-estruturados: fulerenos (estequiométricos e não estequiométricos) de nitreto de boro, dímeros e sólidos formados por estes fulerenos e propriedades eletrônicas da molécula de DNA.

A tese está organizada da seguinte maneira: no restante deste capítulo, fazemos uma revisão histórica sobre fulerenos e DNA. No capítulo 2, discutimos a metodologia

usada nos cálculos. Nos capítulos 3 e 4 mostramos nossos resultados sobre fulerenos de nitreto de boro, e no capítulo 5 discutimos aspectos ligados ao transporte de cargas na molécula de DNA. Finalmente, apresentamos nossas conclusões no capítulo 6.

1.1 Revisão histórica

1.1.1 Descoberta e produção de fulerenos

Em 1985, Kroto et al. [3] vaporizaram uma amostra de grafite com laser em uma atmosfera de Hélio. A análise da fuligem assim obtida mostrou a existência de vários aglomerados de carbono, com predominância de aglomerados com 60 átomos. Na verdade, eles descobriram desta forma uma nova estrutura de carbono, diferente das até então conhecidas (grafite e diamante). Eles propuseram que estas novas estruturas teriam a forma de domos geodésicos (estruturas geométricas formadas apenas por hexágonos e pentágonos). No caso específico da molécula mais estável C_{60} , foi sugerido que esta teria forma esférica, com átomos de carbonos ocupando os 60 vértices de um icosaedro truncado, uma estrutura idêntica a uma bola de futebol (Fig 1.1). A produção de fulerenos utilizando o processo de vaporização do grafite por laser era um processo caro e produzia fulerenos em pequena quantidade. A partir de 1990 tornou-se possível a produção de grandes quantidades de sólido de C_{60} [4] através da descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, em atmosfera de hélio. A descoberta e produção em grande escala destas moléculas abriram as portas para um novo campo de investigações devotado ao estudo de diversas propriedades desta nova classe de nano-objetos.

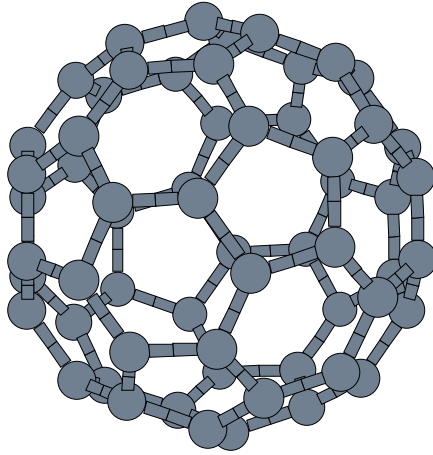


Figura 1.1: Molécula de C_{60}

Os sólidos de C_{60} são sólidos de Van der Waals, sendo formados por uma rede cúbica de face centrada (fcc) com uma molécula por célula unitária, ou por uma rede cúbica simples com quatro moléculas por célula unitária (Fig 1.2). Estes sólidos, se

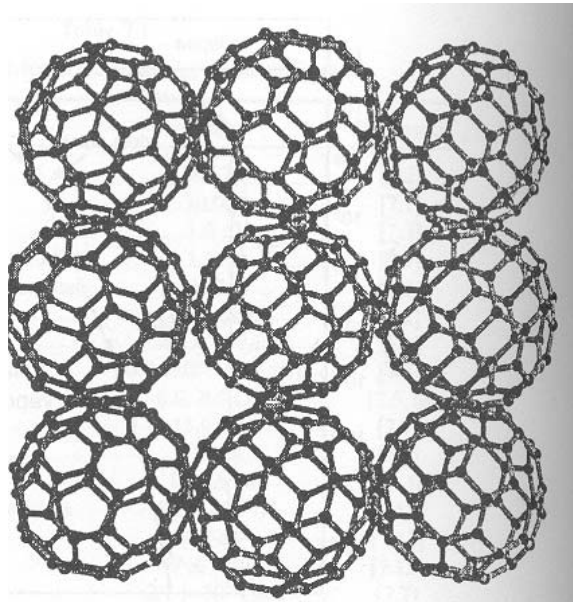


Figura 1.2: Estrutura cristalina do sólido de C_{60}

dopados com potássio ou rubídio, apresentam propriedades supercondutoras [5], com

temperaturas de transição da ordem de 18K no primeiro caso e de 29K no segundo. Outro tipo de sólido baseado em fulerenos de carbono, C_{36} , foi produzido em 1997, através do método de evaporação de eletrodos de grafite por arco voltaico [6]. Os sólidos de C_{36} são insolúveis em tolueno e benzeno, o que indica que são covalentes e não de Van der Waals como no caso do C_{60} . Várias estruturas foram teoricamente propostas para estes sólidos covalentes [7, 8, 9] (Fig 1.3). Em 1991, a técnica de

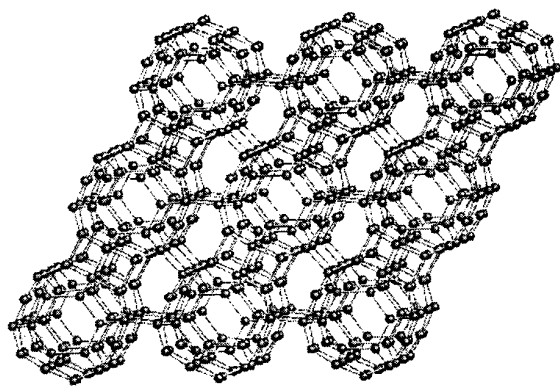


Figura 1.3: A mais estável estrutura cristalina obtida teoricamente para o sólido de C_{36} .

descarga elétrica entre eletrodos de grafite levou Iijima [10] a obter as primeiras imagens dos nanotubos de carbono (Fig 1.4). Resultados teóricos [11] mostraram que estas estruturas cilíndricas formavam sólidos unidimensionais cujas propriedades eletrônicas dependiam fortemente de aspectos geométricos, como diâmetro e a quiralidade.

O estudo de fulerenos e nanotubos não se restringe apenas aos formados por carbono. Resultados teóricos indicam que nanotubos de BN [12], BC_3 [13], BC_2 [14]

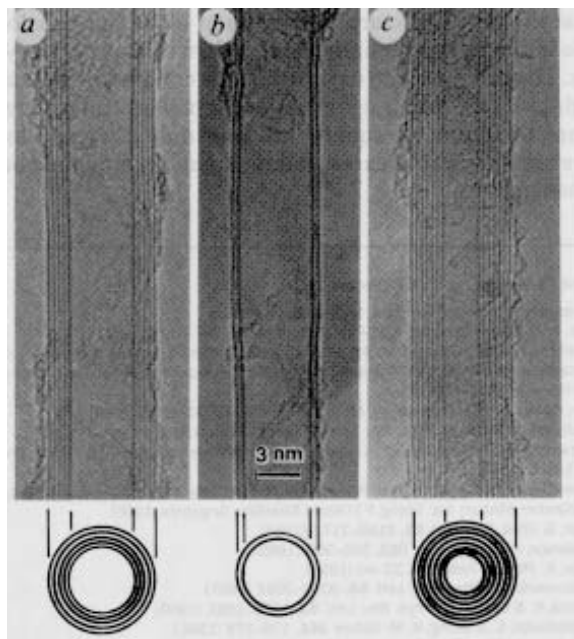


Figura 1.4: Nanotubos de carbono observados por Iijima [10]

e *CN* [15] também podem ser estáveis.

Em particular, nanotubos de nitreto de boro foram obtidos experimentalmente por Chopra et al [16] através de uma técnica baseada na descarga elétrica entre eletrodos de cobre e tungstênio contendo *BN* hexagonal. A partir de então estas estruturas têm sido sintetizadas por vários outros métodos, tais como aquecimento do *BN* hexagonal em alta pressão [17] ou por reações de substituição usando nanotubos de carbono como ponto de partida [18, 19].

Em 1998, Golberg et al [20] obtiveram fulerenos de BN através de uma técnica de irradiação eletrônica de uma amostra de BN hexagonal. Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução revelaram que algumas das estruturas obtidas tinham aproximadamente 9\AA de extensão, eram formadas por uma única camada de BN, e possuíam uma simetria octaédrica, como mostra a figura 1.5. Esta última propriedade indicava que, diferente das estruturas de carbono, estes fulerenos de nitreto de boro deveriam ser compostos por anéis de 4 e 6 lados. Estas observações nos levaram a

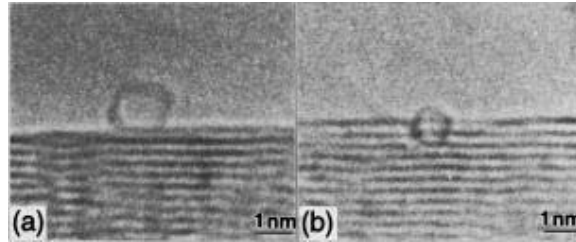


Figura 1.5: Fulerenos de BN de camada simples obtidos experimentalmente, com dimensão aproximada de 9 Å. [20]

propor [21] o fulereno $B_{36}N_{36}$, formado por hexágonos e quadrados, como a estrutura que estava sendo obtida no experimento, bem como a descrever suas propriedades eletrônicas.

Recentemente, novos experimentos surgiram sobre fulerenos de BN. Oku et al [22] conseguiram produzir estes fulerenos em maior quantidade e possivelmente encapsular alguns metais, como ferro, dentro deles. Em outro experimento, Bengu e Marks [24] obtiveram fulerenos de BN através da deposição de boro e nitrogênio sobre um substrato de tungstênio. Neste caso, os fulerenos apareciam nas extremidades de nanotubos de BN, conforme mostra a figura 1.6. Uma análise detalhada das geometrias foi feita através de microscopia eletrônica. Comparações com modelos moleculares indicaram que as observações eram compatíveis com estruturas compostas apenas por anéis com número par de lados.

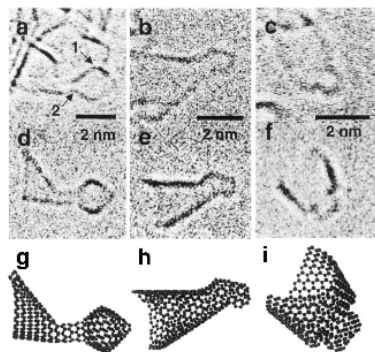


Figura 1.6: (a)-(f) são estruturas de nanotubos e fulerenos de BN com camada única. (g), (h) e (i) são modelos propostos para estas estruturas [24]

1.1.2 Transporte elétrico em DNA

Estrutura do DNA

A estrutura interna do DNA é a chave para o entendimento de como este funciona. A seguir apresentamos uma breve e simplificada idéia sobre sua estrutura.

O DNA é constituído por três substâncias: fosfatos, açúcares e bases. Estes componentes estão ligados quimicamente de uma maneira bastante particular como esquematizado na (Fig. 1.7). As bases podem ser formadas por : adenina (A), guanina (G), citosina (C) e timina (T). Em 1951 Watson e Crick começaram a pesquisar o DNA, e usando raios X puderam concluir que sua estrutura era formada por duas hélices, porém não tinham a explicação para o encaixe dos seus componentes. Em 1953, eles fizeram a primeira proposta [23] para as regras de emparelhamento das bases e concluíram que um par A-T mantido junto por ligações de ponte de hidrogênio apresentava forma idêntica à de um par G-C. Estas observações resolveram o último

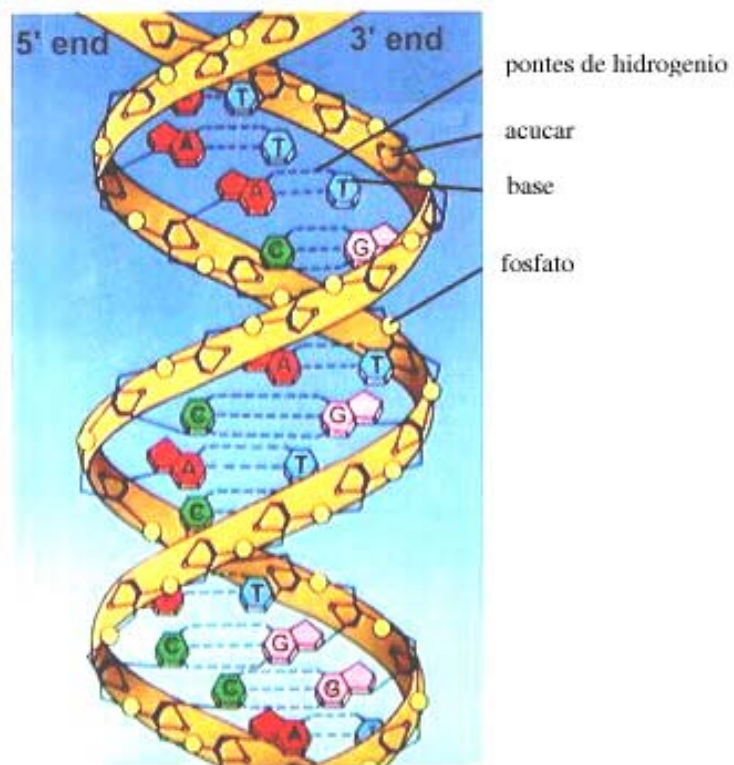


Figura 1.7: Modelo para a dupla hélice mostrando os pares de base e o *backbone*, composto pelo fosfato e pelo açúcar

problema que enfrentavam, pois eram compatíveis com um modelo no qual a estrutura de dupla hélice seria composta de ângulos e rotação uniformes. Assim, as quatro combinações possíveis para os pares de base são A-T, G-C, T-A e C-G (figura 1.8), sendo que G-C e A-T são as mais estáveis.

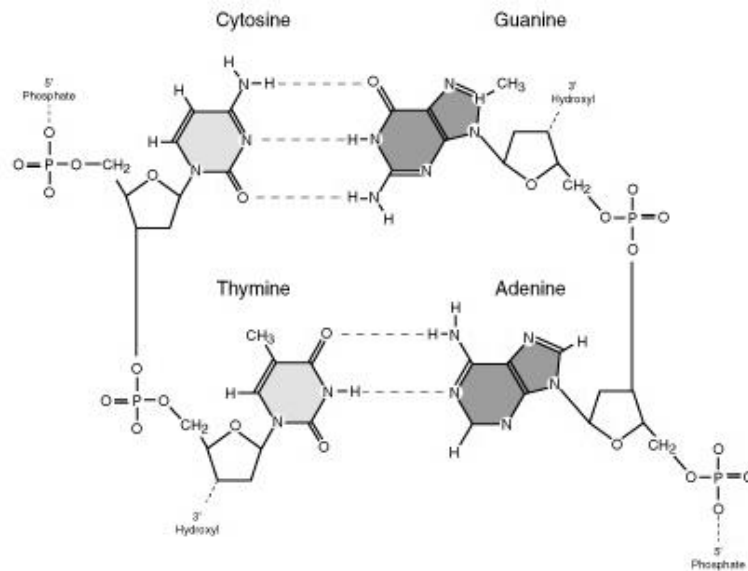


Figura 1.8: Pares de base C-G (acima) e T-A (abaixo) ligados aos açúcares e aos fosfatos.

Nesta estrutura, os açúcares e os fosfatos fazem ligações entre os pares de base formando o *backbone* da molécula. Há três tipos de modelos de dupla hélice reconhecidos para o DNA: tipo B, que possui 10 fosfatos por volta completa, tipo A, que possui 11 fosfatos, e o tipo Z, que possui 12 , como ilustrado na figura 1.9.

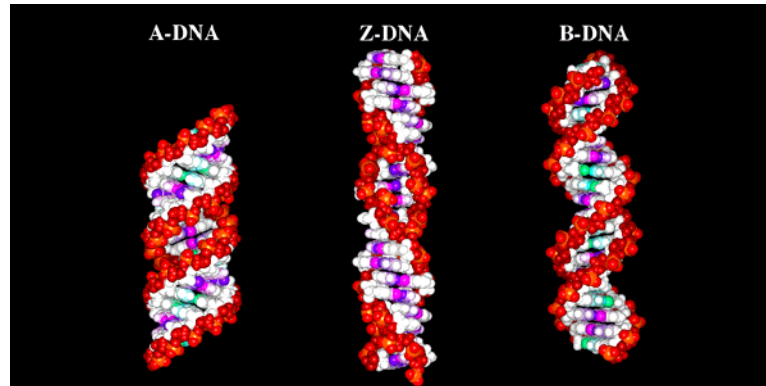


Figura 1.9: Estruturas para o DNA de dupla hélice

Transporte elétrico

O estudo do transporte elétrico em molécula de DNA tem motivações tanto biológicas quanto físicas. Um dos interessantes motivos de se entender o transporte elétrico nestas cadeias, do ponto de vista biológico, reside na suposição de que este transporte pode estar envolvido no processo de dano por radiações, que podem levar à formação de melanona e desencadear outros tipos de câncer [25]. Do ponto de vista da física e da engenharia, a compreensão das propriedades elétricas de moléculas biológicas, o DNA em especial, é fortemente motivada por sua potencial utilização em nanotecnologia, como na construção de circuitos nanoeletrônicos, já que moléculas de DNA são promissoras candidatas a servir como fios moleculares.

Entretando, ainda permanece a dúvida se o DNA conduz ou não. Vários trabalhos foram realizados no sentido de esclarecer esta questão. Em alguns casos foi encontrado que o DNA pode ser bom condutor [25, 26], enquanto que outros indicam

que o DNA apresenta caráter semicondutor, [27] e ainda que este não conduz [28].

Existe uma outra questão relacionada à condução em DNA, que investigamos neste trabalho: Como ocorreria o transporte de cargas através da molécula? Vários modelos de transporte foram propostos, supondo que à condução ocorreria por sólitons [29], polarons [30] ou buracos [31]. No entanto, esta continua sendo uma questão em aberto.

Há também trabalhos experimentais que investigam a mesma questão. Yoo et al [32] realizaram medidas diretas de transporte elétrico em moléculas poly(A)-poly(T) e poly(G)-poly(C) usando o aparato mostrado na figura 1.10. Eles sugeriram que o transporte elétrico através do DNA ocorre por *hopping* de polarons. Além disso, suas medidas mostraram que o poly(A)-poly(T) se comporta como um semicondutor tipo *n*. Por outro lado, o DNA poly(G)-poly(C) se comporta como um semicondutor tipo *p*. As energias estimadas por Yoo e seu grupo para temperaturas próximas a 200 K foram: 0.18 eV para o DNA tipo poly(A)-poly(T) e 0.12 eV para o tipo poly(G)-poly(C).

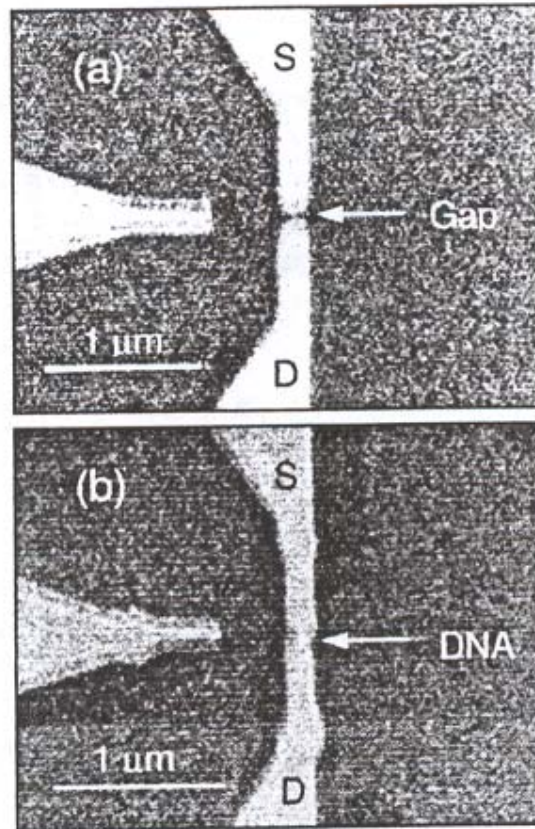


Figura 1.10: (a) Imagem por microscópio eletrônico de varredura de um nanoeletrodo composto por Au e Ti com espaçamento de 20 nm. (b) Imagem por microscópio eletrônico de varredura de um DNA poly(G)-poly(C) entre os dois eletrodos [32].

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

Neste trabalho utilizamos cálculos de primeiros princípios para estudar propriedades estruturais e eletrônicas de diversos sistemas nanoestruturados. Apresentamos a seguir uma revisão teórica da metodologia utilizada.

O conhecimento das propriedades físicas da matéria é uma das mais importantes metas dos trabalhos em física da matéria condensada. A matéria, em escala atômica, é composta por um conjunto de núcleos e elétrons que interagem entre si, e somente a partir das leis da mecânica quântica podemos tirar conclusões sobre o comportamento dos constituintes desta. Desta maneira, para determinarmos o estado de um sistema e deduzir do mesmo os valores esperados de distintas grandezas físicas, é necessário, em princípio, determinar a função de onda do sistema. A estrutura eletrônica e as propriedades estruturais de moléculas e sólidos podem ser determinadas através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (2.1)$$

sendo $|\Psi\rangle$ a função de onda do sistema, \mathcal{E} as auto-energias e \mathcal{H} o operador hamiltoniano.

Para um sistema de N elétrons e M núcleos, \mathcal{H} pode ser escrito como:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

onde M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, e Z_A é o número atômico de A. Os operadores ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem diferenciações em relação às coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. Esta equação está escrita no sistema de unidades atômicas, onde \hbar , e , m_e , e $4\pi\epsilon_0$ assumem valores unitários. Os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, o terceiro termo representa a atração coulombiana entre os núcleos e elétrons, o quarto e quinto a repulsão entre os elétrons e núcleos respectivamente.

A equação 2.2 é exata e somente pode ser tratada computacionalmente utilizando uma série de aproximações. Cada uma das aproximações consideradas neste trabalho atua numa parte do hamiltoniano. Estas aproximações se dividem basicamente em:

- 1- Aproximação de Born-Oppenheimer, que desacopla o movimento dos íons e dos eletrons;
- 2- O funcional da densidade, que lida indiretamente com a interação elétron-elétron.
- 3- Uso de pseudopotenciais, que substituem os eletrons dos níveis mais internos;
- 4- Uso de supercélulas para simular sistemas periódicos e moléculas;

5- Uso de funções de base para expandir, de maneira aproximada, as auto-funções do hamiltoniano eletrônico.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [33] baseia-se na grande diferença de massa entre os elétrons e os núcleos da molécula ou sólido. Quando os núcleos se movem, os elétrons podem ajustar suas novas posições quase instantaneamente. A idéia central desta aproximação consiste em se considerar os núcleos fixos, com os elétrons se movendo sob a ação do campo destes. Os núcleos podem apresentar diferentes conformações, e a equação de Schrödinger pode ser resolvida para cada uma delas. Isto faz com que as funções eletrônicas dependam parametricamente das coordenadas nucleares. Com esta aproximação, o problema de muitos corpos se reduz ao de resolver a dinâmica dos elétrons, supondo-se que as posições iônicas não são mais do que parâmetros do hamiltoniano.

Considerando esta aproximação, podemos desprezar o segundo termo da equação (2.2) que corresponde a energia cinética dos núcleos e podemos considerar o quinto termo desta mesma equação constante, já que este representa a interação entre os núcleos. Desta forma, obtemos um hamiltoniano que descreve o movimento dos N elétrons sob a ação do campo dos M núcleos:

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.3)$$

$$H_{elec} |\Psi_{elec}\rangle = E_{elec} |\Psi_{elec}\rangle.$$

A função de onda eletrônica Ψ_{elec} depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares.

A energia total é:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A} \frac{z_A z_B}{R_{AB}}. \quad (2.4)$$

A função de onda de um elétron deve ser função das coordenadas espaciais (\vec{r}) e de spin (ω):

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}. \quad (2.5)$$

A função de onda de um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica na troca de duas coordenadas \vec{x} :

$$\Psi(x_1^{\vec{r}}, \dots, x_i^{\vec{r}}, \dots, x_j^{\vec{r}}, \dots, x_N^{\vec{r}}) = -\Psi(x_1^{\vec{r}}, \dots, x_j^{\vec{r}}, \dots, x_i^{\vec{r}}, \dots, x_N^{\vec{r}}). \quad (2.6)$$

Esta propriedade é equivalente ao princípio de exclusão de Pauli.

Se considerarmos elétrons não interagentes, podemos escrever o hamiltoniano total do sistema de N elétrons da seguinte forma:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.7)$$

O operador $h(i)$ é o hamiltoniano que descreve as energias do elétron i . Desta forma, uma solução possível para (2.7) seria simplesmente o produto das funções de onda ψ de cada elétron :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \psi_i(\vec{x}_1)\psi_j(\vec{x}_2)\dots\psi_k(\vec{x}_N) \quad (2.8)$$

e o autovalor da energia é a soma das autoenergias das funções de cada elétron:

$$\varepsilon_{elec} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (2.9)$$

Porém, Ψ escrito na forma (2.8) não satisfaz a condição de antissimetria. Entretanto, podemos obter uma função antissimétrica como uma combinação linear de soluções do tipo (2.8), escrevendo a função de onda para um sistema de N elétrons como um determinante, chamado determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(\vec{x}_1) & \psi_j(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_k(\vec{x}_1) \\ \psi_i(\vec{x}_2) & \psi_j(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \psi_i(\vec{x}_N) & \psi_j(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

A antissimetria do determinante de Slater introduz o efeito de exchange. O movimento de dois elétrons com spins paralelos são correlacionados, e o movimento de dois elétrons com spins opostos permanecem descorrelacionados.

A função de onda exata de qualquer sistema pode ser expandida em uma série infinita de determinantes, levando-se em conta todos os possíveis estados excitados. Este método é chamado de interação de configuração (CI, configuration interaction). Porém, resolver o problema por este método é computacionalmente inviável para sistemas de interesse em matéria condensada e nanociência. Uma aproximação, chamada de Hartree-Fock, consiste em usar apenas o determinante do estado fundamental 2.10 na descrição da função de onda do sistema. Através do princípio variacional para a energia, chega-se à equação de Fock:

$$f_a|\psi_a\rangle = \epsilon_a|\psi_a\rangle. \quad (2.11)$$

Esta equação representa o movimento de um elétron independente movendo-se em um potencial efetivo descrito pelo operador de Fock f_a . Neste potencial, o efeito de *exchange* é tratado de maneira exata, mas perde-se o efeito de correlação, já que a repulsão coulombiana entre elétrons é tratada de maneira média.

2.3 Teoria do funcional da densidade

Como vimos na última seção, a obtenção dos autovalores através da diagonalização do hamiltoniano (2.3) utilizando-se o método CI apresenta um alto custo computacional. Podemos, entretanto, utilizar um método alternativo fornecido pela teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory, *DFT*). A teoria do funcional da densidade introduz o efeito de correlação de maneira formalmente exata, mantendo porém a simplicidade do modelo de partícula independente. Isto é feito por meio de um novo

princípio variacional (pelo qual W. Kohn recebeu o prêmio Nobel em 1998).

Hohenberg, Kohn e Sham [1, 34, 35] demonstraram que o potencial $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Como $v(\vec{r})$ define a autofunção Ψ , então Ψ é também um funcional de $\rho(\vec{r})$. Neste caso, a energia total de um sistema de vários elétrons é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja, $E = E[\rho]$.

O funcional energia pode ser escrito como [34]:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.12)$$

onde $G[\rho]$ é um funcional da densidade, $v(\vec{r})$ é o potencial externo e o terceiro termo representa a interação coulombiana clássica de Hartree. Esta expressão apresenta um mínimo para a densidade $\rho(\vec{r})$ de estado fundamental.

Escrevemos:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.13)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade ρ e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de exchange-correlação para um sistema com densidade $\rho(\vec{r})$. Se $\rho(\vec{r})$ varia de forma suficientemente lenta, utiliza-se a aproximação de densidade local. Nesta aproximação, E_{xc} toma a forma [1]:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.14)$$

onde a $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de exchange-correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons de densidade ρ . Nesta aproximação ignora-se correções à energia de exchange-correlação devido à variações da densidade eletrônica em pontos próximos de \vec{r} .

A energia cinética e a densidade eletrônica podem ser escritas como a seguir:

$$T[\rho] = \frac{1}{2m} \int \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.15)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.16)$$

onde os Ψ_i são estados eletrônicos de um gás de elétrons hipotético não interagente com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e os n_i são os números de ocupação destes estados.

Para obtermos as equações de Kohn-Sham que descrevem o estado fundamental do sistema, obtemos a condição de mínimo da energia sujeito às restrições:

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (2.17)$$

e

$$\sum_i n_i = N. \quad (2.18)$$

A energia $E[\rho]$ deverá ser estacionária sob pequenas variações $\delta\rho$ de $\rho(\vec{r})$ considerando as restrições mencionadas acima, ou seja, $\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$. Utilizando-se o método de Lagrange, encontra-se o mínimo da energia o que corresponde a encontrar o mínimo do funcional de Lagrange:

$$L[\rho] = E[\rho] - \lambda_i \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right), \quad (2.19)$$

onde λ_i são os multiplicadores de Lagrange. Fazendo $\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \rho} = 0$ obtém-se as equações de Kohn-Sham [1, 34]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \Psi_i(\vec{r}) = \lambda_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.20)$$

A obtenção da energia total e da densidade de carga é realizada pela solução iterativa do sistemas de equações. Parte-se de uma densidade de cargas inicial e realiza-se iterações sucessivas. A cada nova iteração usamos uma densidade de cargas que é uma mistura, que pode por exemplo ser linear, da $\rho(\vec{r})$ obtida na iteração anterior com $\rho(\vec{r})$ obtida na nova iteração. Procede-se assim até que a diferença entre o potencial da $i - \text{ésima}$ e da $(i + 1) - \text{ésima}$ iteração esteja abaixo do limite pré-estabelecido, e a convergência é alcançada.

A energia total é obtida das equações (2.19) e (2.11):

$$E_{tot} = \sum_i \lambda_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (2.21)$$

sendo:

$$\mu_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{d}{d\rho} (\varepsilon_{xc}(\rho) \rho(\vec{r})). \quad (2.22)$$

Uma outra aproximação alternativa à de densidade local consiste em escrever

o funcional de exchange-correlação como:

$$E_{xc} = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (2.23)$$

no lugar de (2.13), ou seja considerando que E_{xc} dependa não só de ρ mas também do gradiente de ρ . Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA) [36] .

2.4 Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais são introduzidos para simplificar cálculos de estrutura eletrônica [37, 38, 39], eliminando-se a necessidade de incluir estados do caroço (constituído pelos elétrons fortemente ligados) e os potenciais responsáveis por ligá-los. O forte potencial iônico e os elétrons do caroço são substituídos por um pseudopotencial atuando em pseudo-funções de onda de valência. Esta consideração é baseada no conhecimento empírico de que elétrons mais internos dos átomos não participam das ligações químicas, e que as funções de ondas relacionadas a eles não se alteram em variados ambientes químicos.

A idéia é usar pseudo-potenciais que reproduzam adequadamente o comportamento de todos os elétrons fora da região do caroço em diferentes ambientes químicos e que sejam computacionalmente eficientes.

Os pseudopotenciais devem apresentar as seguintes propriedades:

- Os autovalores da pseudo função de valência devem coincidir com os autovalores reais e a pseudo função deve ser igual à função real para distâncias maiores do

que um raio de corte definido:

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{real} \quad (2.24)$$

e

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r), r > r_{core} \quad (2.25)$$

- Os pseudopotenciais devem ter boa transferibilidade. Isto significa que os pseudopotenciais obtidos para um determinado átomo devem ser válidos para este átomo em uma variedade de ambientes químicos. Para isto é necessário que a integral de 0 a r da pseudo densidade de carga concorde com a integral da densidade de carga real, para valores de r maiores que o raio de corte. Isto implica na conservação da norma.

$$\int_0^r r^2 |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^r r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr, r > r_{core} \quad (2.26)$$

Esta propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte seja o mesmo para a real e pseudo distribuição de carga. Além disto, a derivada logarítmica das funções real e pseudo e suas energias até primeira ordem devem concordar para r maior que o raio de corte. Esta exigência garante que as propriedades de espalhamento sejam reproduzidas pelo pseudopotencial, já que a diferença de fase entre a função de onda incidente e espalhada está relacionada com derivada logarítmica da função de onda. A identidade relacionada com esta

última propriedade pode ser escrita da seguinte forma [40]:

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \Psi \right]_R = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr \quad (2.27)$$

Os pseudo-potenciais são gerados a partir de cálculos atômicos de muitos elétrons, na teoria do funcional da densidade. Isto é feito assumindo-se que a blindagem dos elétrons é esfericamente simétrica. Resolve-se então a equação de Kohn-Sham auto-consistentemente:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (2.28)$$

onde $V[\rho; r]$ é o potencial de um elétron:

$$V[\rho; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}(\rho(r)), \quad (2.29)$$

$\rho(r)$ é a densidade eletrônica, $R_{nl}(r)$ são as funções de onda, $V_H[\rho; r]$ é o potencial Hartree e $V_{xc}(\rho(r))$ é o potencial de exchange correlação na aproximação de densidade local ou de gradiente generalizado.

Uma vez conhecida a função de onda, o pseudo-potencial é obtido pela inversão da equação de Kohn-Sham:

$$V^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{ps}(r)]. \quad (2.30)$$

De acordo com (2.29) se a pseudo função não apresenta nós, implica que o pseudo-potencial não apresenta singularidades, exceto na origem. Desejamos que o pseudo

potencial seja contínuo. Então, as pseudo funções de onda devem ter derivada contínua e além disso devem se comportar como r^l próximo da origem.

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do ambiente químico no qual o átomo se encontra. Se removemos este efeito e geramos o pseudo potencial iônico, podemos usar este potencial em procedimentos auto-consistente para determinarmos o elétron de blindagem em outros ambientes. Isto é feito subtraindo-se o potencial de Hartree e o de exchange correlação do potencial de blindagem, gerando assim o pseudo-potencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{bli,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (2.31)$$

Assim, para cada l temos um potencial diferente.

O pseudopotencial pode ser separado em duas partes, uma local e outra semi-local, que na forma de operador fica:

$$\hat{V}_{ion}(r) = V_{ion,local}^{ps} + \sum_l V_{semi}(r) \hat{P}_l \quad (2.32)$$

sendo \hat{P}_l um operador projetor no espaço de funções. O potencial local pode ser escolhido arbitrariamente. A série em (2.31) deve ser truncada para algum valor de l que deverá ser escolhido de maneira que o espalhamento atômico seja reproduzido.

O potencial semilocal pode ser transformado em não local usando o procedimento sugerido por Kleinman-Bylander [38]:

$$V_{NL}^{KB}(r) = \frac{|V_{semi}(r)\Psi_l^{ps,0}(r)\rangle \langle \Psi_l^{ps,0}(r)V_{semi}(r)|}{\langle \Psi_l^{ps,0}(r) | V_{semi}(r) | \Psi_l^{ps,0}(r)\rangle} \quad (2.33)$$

onde $V_{semi}(r)$ é o potencial semi local da equação (2.31) e $\Psi_l^{ps,0}(r)$ é a pseudo função de onda de referência que contém o momento angular para o qual o pseudo potencial foi calculado.

2.5 Implementação da metodologia - Programa SIESTA

Vimos até aqui que nosso formalismo é baseado na teoria do funcional da densidade dentro da aproximação de pseudopotencial. Isto significa que estamos interessados na solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham mostrada abaixo:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_l [V_{ion}(\vec{r}-\vec{R}_l) + V_{nl}(\vec{r}-\vec{R}_l)] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.34)$$

onde $\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{oc} |\psi_i(\vec{r})|^2$ e todos os outros termos foram definidos previamente.

Em todos nossos cálculos usamos uma implementação específica da metodologia acima que a torna adequada à investigação de sistemas formados um número elevado de átomos (centenas, por exemplo). Esta implementação é feita no program SIESTA [41, 42], que passamos a descrever.

As simulações com o SIESTA constam basicamente de três partes: a geração dos orbitais que servirão de base, construção das matrizes do hamiltoniano e a resolução do hamiltoniano.

2.5.1 A Escolha da base

As funções de onda no SIESTA são expandidas em um base numérica formada por pseudo orbitais atômicos de valência:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle. \quad (2.35)$$

Além disso, estas funções de base são de alcance limitado, ou seja, elas se anulam para distâncias maiores que um dado raio corte r_c :

$$\phi(\vec{r})|_{r=r_c} = 0. \quad (2.36)$$

A definição do raio de corte é um elemento fundamental para fazer do SIESTA um programa adequado a sistemas grandes. De fato, o uso de funções de alcance limitado na base limita o número de elementos de matriz do Hamiltoniano que devem ser calculados, permitindo que o processo de obtenção deste escale linearmente com o tamanho do sistema. Por exemplo, os elementos de matriz da energia cinética são dados por:

$$T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(\vec{r}) | \frac{p^2}{2m} | \phi_\nu(\vec{r} - d\vec{z}) \rangle, \quad (2.37)$$

onde assumimos que os dois orbitais atômicos estão centrados em átomos separados por uma distância d na direção \vec{z} . Pela definição da base, a integral acima é nula para átomos separados por uma distância $d \geq 2r_c$. Considerações análogas se aplicam ao caso da matriz de *overlap* $S_{\mu\nu}$.

2.5.2 Obtenção dos elementos de matriz do Hamiltoniano

Para obter o Hamiltoniano, o SIESTA usa o artifício de separar a densidade eletrônica em duas contribuições:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad (2.38)$$

onde $\rho_0(\vec{r})$ é a soma das densidades atômicas de valência, $\rho_0(\vec{r}) = \sum_i \rho_i^{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i)$, e $\delta\rho(\vec{r})$ é a diferença entre a densidade real e $\rho_0(\vec{r})$.

Esta decomposição é importante para reescrever o Hamiltoniano em termos de contribuições de curto alcance. Para ver como esta idéia funciona, observamos que, devido à linearidade da equação de Poisson, a decomposição acima transmite-se ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}) = V_H(\rho_0 + \delta\rho) = V_H(\rho_0) + V_H(\delta\rho). \quad (2.39)$$

Definimos, então, o potencial do átomo neutro como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga ρ_0 :

$$V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i) = V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_{Hi}^0. \quad (2.40)$$

Note que este potencial deve ser de curto alcance, já que o termo coulombiano repulsivo cancela o potencial atrativo da pseudo carga nuclear para $r > r_c$.

Em termos de V_{NA} , o Hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_i V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i) + \sum_i V_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_{XC}(\vec{r}) + V_H^\delta(\vec{r}), \quad (2.41)$$

Os três primeiros termos não dependem da densidade de carga auto-consistente, e, por isso, seus elementos de matriz, que consistem em integrais de dois ou três centros, podem ser calculados previamente e armazenados em tabelas. Os dois últimos termos do Hamiltoniano, V_H^δ e $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$, dependem da densidade eletrônica auto-consistente e são calculados a cada iteração. O potencial de *exchange*-correlação é obtido de maneira trivial uma vez conhecido a sua forma funcional, e o potencial de Hartree criado pela densidade δn é dado pela solução da equação de Poisson no espaço recíproco.

2.5.3 Solução do Hamiltoniano

Uma vez construídas as matrizes do hamiltoniano podemos optar por resolver por duas maneiras diferentes:

1) Por diagonalização: podemos obter as energias dos auto-estados diagonalizando uma equação secular. Para isto são utilizados algoritmos típicos de diagonalização que escalam com N^3 , onde N é o número de átomos, devido a ortogonalização das funções de onda. Os auto-vetores também são obtidos.

2) Usando orden- N : em vez de diagonalizar a matriz, o funcional da energia modificado [43] é minimizado e não requer nenhuma ortogonalização explícita nos passos intermediários, já que o próprio funcional produz estas funções ortogonais quando o mínimo da energia é alcançado. Para que a minimização escale realmente como ordem N é necessário que as funções de onda estejam localizadas, o que impede o seu uso em sistemas metálicos, por exemplo.

Todos os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos resolvendo-se o hamiltoniano por diagonalização.

2.5.4 Energia Total

Finalmente, uma vez concluído o cálculo, obtemos a energia total e as forças sobre os átomos. A energia total é dada por:

$$E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r})[\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))]d\vec{r} \quad (2.42)$$

$$+ \frac{1}{2} \int V_H^0 \rho_0(\vec{r})d\vec{r} + \left[\frac{1}{2} \sum_{I'} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R} - \vec{R}'|} - \frac{1}{2} \int V_H^0 \rho_0(\vec{r})d\vec{r} \right]. \quad (2.43)$$

Nesta equação, somamos e subtraímos a energia eletrostática da densidade de referência $\rho_0(\vec{r})$. Assim, o termo entre colchetes fica sendo de curto alcance, o que torna mais eficiente o seu cálculo.

Capítulo 3

Estrutura e energética de fulerenos de nitreto de boro: A lei da estequiometria

3.1 Motivação

Investigações teóricas [50, 51, 52] bem como os modelos propostos para explicar os resultados observados por microscopia de transmissão eletrônica [TEM] [53, 20] têm considerado que a generalização natural dos fulerenos de carbono são fulerenos estequiométricos de nitreto de boro com ligações trivalentes, compostos inteiramente por anéis com números pares de átomos, tendo seis quadrados no lugar dos doze

pentágonos que aparecem nos fulerenos de carbono. Apesar do fato destas estruturas para os fulerenos de BN serem consistentes com a forma octaédrica observada experimentalmente, observamos em um trabalho anterior [52] que o custo energético associado à formação dos anéis de quatro átomos no fulereno de BN estequiométrico é maior do que o associado à formação de anéis de cinco átomos nos fulerenos de carbono de dimensões similares. Além disto, as estruturas não estequiométricas envolvendo anéis de pentágonos e um mínimo de ligações homonucleares (B-B, N-N) também foram consideradas como possíveis para os fulerenos de BN [54]. Fowler *et al.* fizeram cálculos usando o método *tight-binding* para investigar a estabilidade de pequenas moléculas de BN (menores que 70 átomos) com um pequeno excesso de nitrogênio. Eles encontraram que as estruturas mais estáveis destes fulerenos são aquelas que possuem pares de pentágonos isolados por hexágonos, ao contrário do que ocorre com os fulerenos de carbono, onde as estruturas mais estáveis apresentam pentágonos isolados.

Tendo em vista estas diferentes possibilidades para as estruturas dos fulerenos de BN, investigamos, neste trabalho, a estabilidade relativa de fulerenos estequiométricos e não estequiométricos.

3.2 Estruturas dos fulerenos

Analizamos propriedades estruturais e eletrônicas dos fulerenos estequiométricos $B_{16}N_{16}$, $B_{36}N_{36}$ e $B_{64}N_{64}$, bem como os não estequiométricos $B_{12}N_{16}$, $B_{32}N_{36}$, $B_{60}N_{64}$,

$B_{16}N_{12}$, $B_{36}N_{32}$ e $B_{64}N_{60}$.

Os estequiométricos apresentam estruturas octaédricas, sendo formados por combinações de hexágonos e quadrados. Já os não estequiométricos são formados por hexágonos e pares de pentágonos como os sugeridos no trabalho de Fowler *et al.* [54]. As estruturas otimizadas destes fulerenos são apresentadas na figura (3.1).

As pontas dos fulerenos não estequiométricos são formadas por pares de pentágonos isolados, enquanto que as dos estequiométricos são formadas por quadrados. Analisando o formato geral dos fulerenos, observamos que estes podem ser mais esféricos ou mais poliédricos, onde os que chamamos de poliédricos são aqueles cuja forma parece poligonal quando projetados num plano, como os das figuras 3.1(e) e 3.1(f). Nestes casos, a componente poliédrica da estrutura tem uma geometria octaédrica. Os fulerenos menores (figuras 3.1(a) e 3.1(c)), com excesso de nitrogênio, são mais arredondados, contrastando com o formato octaédrico dos estequiométricos de tamanhos semelhantes (o mesmo é observado para os fulerenos que apresentam excesso de boro e não são mostrados na figura 3.1).

Os fulerenos estequiométricos se tornam cada vez mais poliédricos à medida que se aumenta o número de átomos, sugerindo que a componente octaédrica predomina com o aumento do tamanho destes fulerenos. Esta propriedade geométrica é consistente com as observações experimentais realizadas. E também nos mostra que somente a observação do formato octaédrico destas moléculas não é suficiente para discernir se a estrutura dos fulerenos é ou não estequiométrica.

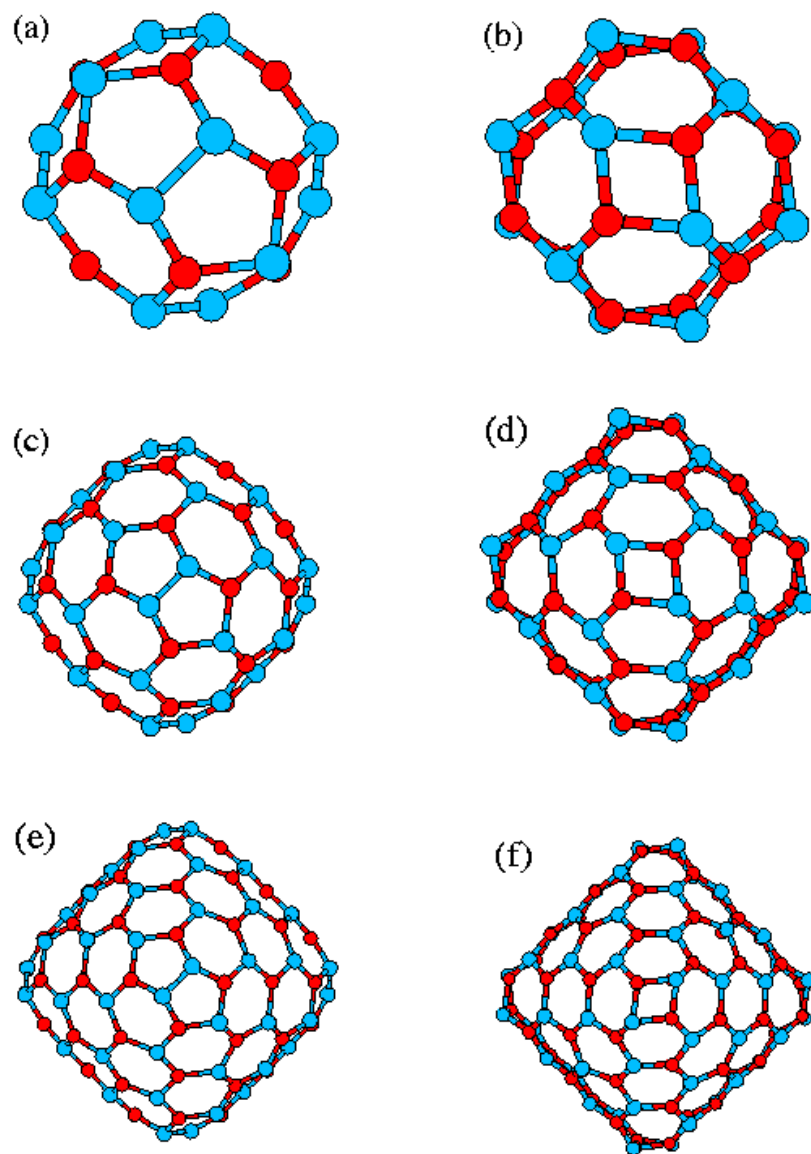


Figura 3.1: Geometrias relaxadas dos fulerenos com excesso de nitrogênio e dos estequiométricos. Os átomos de N estão representados pelas esferas azuis e os de B pelas esferas vermelhas. (a) $B_{12}N_{16}$; (b) $B_{16}N_{16}$; (c) $B_{32}N_{36}$; (d) $B_{36}N_{36}$; (e) $B_{60}N_{64}$; (f) $B_{64}N_{64}$

3.3 Estabilidade relativa

Para analisarmos a estabilidade relativa dos fulerenos estequiométricos e não estequiométricos em dois diferentes ambientes, rico em nitrogênio e rico em boro, precisamos definir teoricamente os potenciais químicos do boro (μ_B) e do nitrogênio (μ_N), já que estes sistemas possuem diferentes números de átomos para cada espécie. Os potenciais químicos utilizados nos nossos cálculos estão vinculados pela condição (válida em equilíbrio termodinâmico) $\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}^{bulk}$, sendo μ_{BN}^{bulk} o potencial químico para o par BN no h-BN. Além disso, μ_N e o μ_B não devem exceder o potencial da fase *bulk*, ou seja: $\mu_{N,B} \leq \mu_{N,B}^{bulk}$. Como em ambientes excessivamente ricos em boro o excesso de boro se precipita na forma do *bulk* de boro, nós definimos em nossos sistemas que neste ambiente o potencial químico do boro seria o caso limite $\mu_B = \mu_B^{bulk}$ onde μ_B^{bulk} é a energia total por átomo da fase metálica α -B (isto juntamente com a condição de equilíbrio $\mu_N = \mu_{BN} - \mu_B$). Analogamente, num ambiente rico em nitrogênio nós consideramos $\mu_N = \mu_N^{bulk}$, onde μ_N^{bulk} é a energia total por átomo do nitrogênio sólido na fase α -N₂ e $\mu_B = \mu_{BN} - \mu_N$. Utilizando estes potenciais químicos, as energias de formações foram obtidas pela expressão:

$$E_{form} = E_{tot} - n_B \mu_B - n_N \mu_N, \quad (3.1)$$

onde E_{tot} é a energia total do fulereno, obtida dos cálculos usando supercélula e n_B e n_N são os números de átomos de B e N, respectivamente. Os reservatórios que consideramos foram o h-BN para o par BN, a fase α -N₂ do nitrogênio sólido e a fase

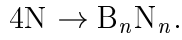
Tabela 3.1: Energias de formação (em eV) dos fulerenos estequiométricos e não estequiométricos em condições ricas em nitrogênio e em boro, respectivamente. A segunda e terceira coluna correspondem a reservatórios no estado sólido. A última coluna mostra as energias de formação dos fulerenos em relação à átomos isolados. Os números sublinhados indicam os fulerenos mais estáveis dentre todos de dimensões similares, para cada condição considerada.

Fulerenos	$E_{form}/n(B)$ (excesso de N)	$E_{form}/n(N)$ (excesso de B)	E_{form}/n_{total} (reservatórios atômicos)
$B_{12}N_{16}$	1.70	1.95	-8.28
$B_{16}N_{16}$	<u>1.15</u>	<u>1.15</u>	<u>-8.54</u>
$B_{16}N_{12}$	1.99	1.76	-8.08
$B_{32}N_{36}$	<u>0.65</u>	0.88	<u>-8.77</u>
$B_{36}N_{36}$	0.69	<u>0.69</u>	<u>-8.77</u>
$B_{36}N_{32}$	1.04	0.83	-8.61
$B_{60}N_{64}$	<u>0.41</u>	0.55	<u>-8.89</u>
$B_{64}N_{64}$	0.45	<u>0.45</u>	<u>-8.89</u>
$B_{64}N_{60}$	0.64	0.50	-8.81

α -B para o boro sólido [55].

Vale observar que os fulerenos não são produzidos em condições de equilíbrio termodinâmico, portanto as energias de formação que encontramos utilizando a equação 3.1 devem ser consideradas como aproximações.

Os valores das energias de formação calculadas para os fulerenos estequiométricos (B_nN_n , $n= 16, 36, 64$) e não estequiométricos ($B_{n-4}N_n$, B_nN_{n-4} , $n= 16, 36, 64$) estão apresentados na tabela 3.1. Estas energias de formação podem ser analisadas do ponto de vista de reações, nas quais os fulerenos não estequiométricos poderiam se transformar em estequiométricos por reações com átomos dos reservatórios. Por exemplo, num ambiente rico em nitrogênio nós consideramos dois tipos de reações envolvendo o $B_{n-4}N_n$ ou B_nN_{n-4} : (A) $B_{n-4}N_n \rightarrow (n-4)B_nN_n/n + 4N$; (B) $B_nN_{n-4} +$



No caso da reação (A), quando a quantidade $[E_{form}(B_{n-4}N_n)/(n-4) - E_{form}(B_n N_n)/n]$ é positiva (negativa), a reação (A) é exotérmica (endotérmica) significando que o fulereno estequiométrico é mais (menos) estável em condições ricas em nitrogênio. Da mesma maneira, a quantidade $[E_{form}(B_n N_{n-4}) - E_{form}(B_n N_n)]/n$ indicaria a estabilidade relativa destes fulerenos usando a equação (B) no mesmo tipo de ambiente (rico em nitrogênio). Para os ambientes ricos em boro temos as reações (C) $B_n N_{n-4} \rightarrow (n-4)B_n N_n/n + 4B$ e (D) $B_{n-4}N_n + 4B \rightarrow B_n N_n$, com valores positivos (negativos) para $[E_{form}(B_n N_{n-4})/(n-4) - E_{form}(B_n N_n)/n]$ implicando que a reação (C) é exotérmica (endotérmica), levando novamente à conclusão de que o fulereno estequiométrico é mais (menos) estável. A quantidade $[E_{form}(B_{n-4}N_n) - E_{form}(B - nN_n)]/n$ descreve a energética da reação (D) pelo mesmo raciocínio.

Para compararmos as energias de formação das estruturas de dimensões análogas em ambientes ricos em nitrogênio, usamos a quantidade $E_{form}/n(B)$, já que o número de átomos de boro é diferente para cada estrutura. E_{form} é a energia de formação calculada utilizando os potenciais químicos apropriados para os ambientes ricos em nitrogênio e $n(B)$ é o número de átomos de boro do fulereno. O menor valor de $E_{form}/n(B)$ indica o fulereno mais estável no referido ambiente. Da mesma maneira, em ambientes ricos em boro a quantidade a ser analisada é a $E_{form}/n(N)$, onde $n(N)$ é o número átomos de nitrogênio e E_{form} é a energia de formação obtida utilizando os potenciais adequados para ambientes ricos em boro. Estas quantidades estão apresentadas na figura 3.2.

A seguir, vamos analisar os resultados mostrados na tabela 3.1 e na figura 3.2

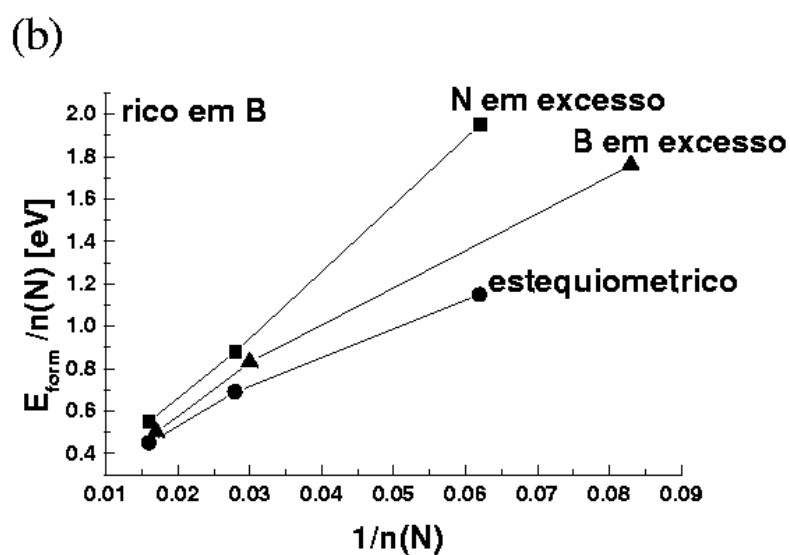
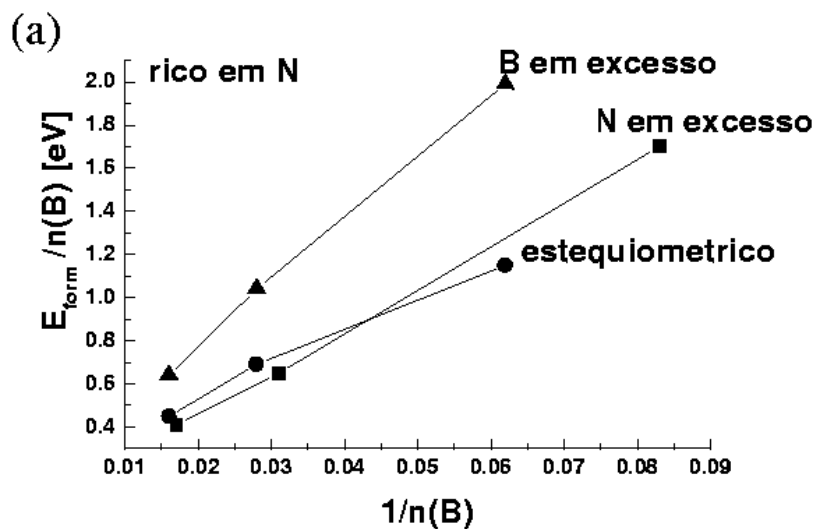


Figura 3.2: (a) Energias de formação por átomos de boro para cada “família” de moléculas considerando: fulerenos com excesso de nitrogênio (quadrados), com excesso de boro (triângulos) e estequiométricos (círculos), em ambientes ricos em nitrogênio. As energias estão em função do inverso do número de átomos; (b) energias de formação por átomos de N para cada uma das famílias consideradas em função do inverso do número de átomos, em ambientes ricos em boro.

para as três famílias de moléculas e em cada um dos ambientes considerados.

No ambiente rico em nitrogênio o $B_{16}N_{16}$ é o mais estável dos fulerenos menores (diâmetros $\sim 5\text{\AA}$), com a energia de formação por átomo 0.55 eV menor do que $B_{12}N_{16}$, que é um fulereno muito estável de acordo com os cálculos 'tight-binding' de Fowler et al [54]. Para o segundo grupo de moléculas, com diâmetro em torno de 8\AA , nossos cálculos mostraram que o fulereno com excesso de nitrogênio, $B_{32}N_{36}$, tem a energia de formação por átomo ligeiramente menor (0.04 eV) do que o correspondente estequiométrico $B_{36}N_{36}$. O mesmo ocorre com a classe dos fulerenos maiores (diâmetro 12\AA), indicando que os fulerenos com excesso de nitrogênio tendem a ser mais estáveis, sendo o $B_{60}N_{64}$ o mais estável deste grupo, com a energia de formação por átomo 0.04 eV menor do que a do $B_{64}N_{64}$.

A tabela 3.1 e a figura 3.2 também mostram que em ambiente rico em boro os sistemas estequiométricos em todos os grupos têm energias de formação menores do que os estequiométricos de tamanho equivalente. Neste ambiente, a menor diferença de energia de formação por átomo entre um fulereno estequiométrico e seu correspondente com excesso de boro é de 0.05 eV, para os sistemas maiores.

Ao contrário do que ocorre para os fulerenos com excesso de nitrogênio de dimensões maiores, que são particularmente estáveis sob condições ricas em nitrogênio, os fulerenos que possuem excesso de boro não são estáveis comparando-se com os equivalentes estequiométricos para nenhum dos tamanhos considerados.

A produção experimental de fulerenos de BN pode ser feita por reação no estado sólido, como por exemplo a realizada pelo grupo de Golberg [20], onde os fulerenos foram obtidos por reação do h-BN induzida por irradiação de elétrons.

Portanto, utilizar potenciais químicos obtidos de reservatórios no estado sólido, como os que descrevemos anteriormente, seria uma boa aproximação. Porém, nos casos onde as sínteses dos fulerenos de BN envolvem condensação de moléculas ou átomos da fase gasosa ou plasma, como, por exemplo, pela técnica descrita na referência [22], a consideração de potenciais químicos de reservatórios moleculares ou atômicos parece mais razoável para o cálculo das energias de formação. Considerando esta possibilidade, nós calculamos também as energias de formação usando potenciais atômicos do B e N ($\mu_N = -261,82$ eV/átomo e $\mu_B = -70.08$ eV/átomo). Os resultados estão apresentados na quarta coluna da tabela 3.1 na forma de E_{form}/n_{total} onde $n_{total} = n(B) + n(N)$ para cada fulereno. Estes resultados indicam a mesma estabilidade relativa para os fulerenos de tamanhos similares observados pelos cálculos onde foram utilizados reservatórios no estado sólido. A única alteração observada foi a tendência de degenerescência das energias dos fulerenos estequiométricos e dos que apresentam excesso de nitrogênio, para as estruturas maiores.

A consistência entre resultados dos cálculos utilizando reservatórios no estado sólido e atômicos demonstram que os estes cálculos são robustos em relação às variações das condições de crescimento.

3.3.1 Propriedades de escalamento da energia com o número de átomos

Das nossas observações, considerando os fatores estruturais e a energética de

formação dos fulerenos, sugerimos que, para fulerenos maiores, a energética pode ser aproximadamente descrita pela expressão de escalamento da energia de formação com com o número de átomos da seguinte forma:

$$E_{form}/n = A + B/n + C/\sqrt{n}. \quad (3.2)$$

Nesta expressão, A é uma constante (energia por par de BN de uma única folha do *bulk* h-BN), que seria o caso limite de $n \rightarrow \infty$ para todos os fulerenos, e B/n contém as contribuições do “strain” e das ligações homonucleares das pontas. O escalamento da energia devido as pontas tende a se saturar com o aumento do tamanho do fullereno devido ao fato de que as distâncias de ligações e os ângulos nos átomos das pontas dependem muito fracamente do tamanho do sistema. O último termo C/\sqrt{n} está relacionado com a formação das bordas nos tamanhos nos quais a forma poliédrica começa a ser relevante. Este termo está mais relacionado com as *bond bending* das bordas e sua dependência no escalamento é dada pelo fato de que os ângulos entre os planos permanecem fortemente invariantes, indicando que o crescimento da energia elástica é devido ao crescimento do número de átomos nas bordas, o que é $\propto \sqrt{n}$. Portanto nós esperamos que a expressão de escalamento proposta descreva a energética dos fulerenos para moléculas maiores do que as que estudamos. Nós verificamos que esta se aplica razoavelmente bem em nossos sistemas. Por exemplo, a figura 3.2 mostra que E_{form}/n em função de $1/n$ apresenta um comportamento aproximadamente linear para os fulerenos não estequiométricos. Isto poderia refletir o fato destes fulerenos não terem uma característica predominantemente poliédrica

para os menores tamanhos e portanto o termo $1/n$ da equação 3.2 predomina para valores pequenos de n . De maneira contrária, a figura 3.2 indica que o comportamento da curva E_{form}/n em função de $1/n$ apresenta uma clara curvatura negativa para os fulerenos estequiométricos. Isto poderia ser reflexo do fato de que estes fulerenos possuem uma característica octaédrica (até mesmo para os menores tamanhos) que é responsável pelo termo $\sqrt{1/n}$ na equação 3.2.

3.4 Conclusões

Em resumo, nossos resultados mostram uma tendência para a formação de fulerenos de nitreto de boro com excesso de nitrogênio para moléculas com número de átomos maiores do que 60, em ambiente rico em nitrogênio. Em contraste, em ambientes ricos em boro a formação de fulerenos estequiométricos são mais prováveis do que aqueles que apresentam excesso ou de boro ou de nitrogênio, pelo menos para fulerenos com menos de 128 átomos.

No caso limite de reservatórios atômicos, correspondente às sínteses na fase gasosa ou plasma, nossas conclusões em relação as estabilidades relativas continuaram inalteradas, com exceção do fato de que a tendência de formação de fulerenos estequiométricos e com excesso de nitrogênio se tornaram igualmente prováveis, para os fulerenos maiores.

Das características estruturais mostradas em nossos cálculos, nós concluímos que para diâmetros maiores do que 12Å , somente a observação experimental do formato octaédrico dos fulerenos não é suficiente para determinar a estequiometria

destas moléculas de nitreto de boro. Portanto, uma análise estrutural mais detalhada das pontas ou outras propriedades poderiam ser necessárias para caracterizar os fulerenos de BN experimentalmente.

Capítulo 4

Dímeros e sólidos formados por fulerenos de nitreto de boro

4.1 Motivação

Como vimos nos capítulos anteriores, apesar de haver vários trabalhos experimentais e teóricos de fulerenos de BN, a estrutura destes na escala microscópica permanece uma questão em aberto. As imagens vistas através de microscópios de alta resolução [20] indicam sobretudo um formato octaédrico para estas estruturas. Em geral, os modelos usados para descrever estas imagens são de fulerenos octaédricos estequiométricos como os mostrados nas figuras 3.1 (b), (d) e (f). Estes modelos são sustentados por investigações teóricas [50, 51, 52] que mostraram que estas moléculas apresentam grandes energias de *gap* e baixa energia de formação [56], indicando a estabilidade

destes fulerenos. Entretanto, foi proposto também que fulerenos não estequiométricos com excesso de nitrogênio, formados por hexágonos e pares de pentágonos isolados, também poderiam ser estáveis [54, 56]. Na realidade, em nosso trabalho anterior, descrito no capítulo 3, mostramos que fulerenos estequiométricos e não estequiométricos com mais de 128 átomos têm energias de formação muito similares. Além disso, mostramos que ambos tipos de fulerenos apresentam moléculas com formato octaédrico, como observado experimentalmente. Portanto, nem as observações experimentais, nem os resultados teóricos existentes são suficientes para determinar a real estrutura destes fulerenos, e informações adicionais (experimentais e teóricas) são necessárias.

Uma possibilidade de distinguir os fulerenos estequiométricos dos não estequiométricos é a investigação da reatividade destes quando formam ligações com outros fulerenos de BN ou outros materiais. Neste trabalho, nós apresentamos o estudo das propriedades de dímeros e sólidos formados por fulerenos de BN, levando em conta as duas classes de fulerenos tratados no capítulo 3.

4.2 Dímeros

O fulereno $B_{16}N_{16}$ é o menor da família dos fulerenos de formato octaédrico que apresenta quadrados formados por B-N-B-N em cada uma das seis pontas. A figura 4.1 mostra a geometria otimizada do dímero $(B_{16}N_{16})_2$.

Neste dímero, quatro ligações covalentes são formadas entre as pontas de dois fulerenos. A natureza covalente das ligações intermoleculares é indicada pela forte energia de ligação do dímero (1.8 eV), que corresponde a uma energia de 0.45

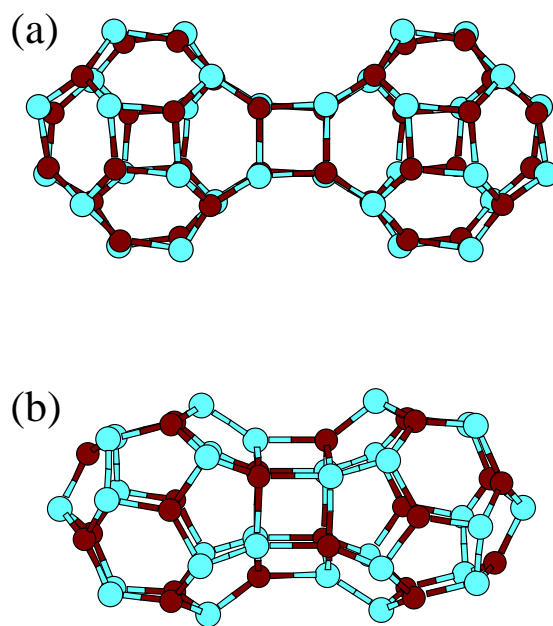


Figura 4.1: Dímeros de fulerenos de BN. (a) $(B_{16}N_{16})_2$; (b) $(B_{12}N_{16})_2$. As esferas azuis representam os átomos de N e as vermelhas representam os átomos de boro.

eV/ligação. Na referência [57], usando o mesmo tipo de aproximação aplicada em nossos cálculos (GGA-DFT), foi encontrado o valor de 0.03 eV para a fraca energia relativa relacionada com a força de Van der Waals entre as camadas hexagonais do *bulk* de BN, ou seja, uma ordem de magnitude menor do que a energia encontrada para o dímero $(B_{12}N_{16})_2$. O comprimento médio das ligações intermoleculares entre as pontas é de 1,6 Å, somente ~10% maior do que as ligações intramoleculares das moléculas isoladas.

O menor fulereno de BN da família de fulerenos com excesso de nitrogênio é o $B_{12}N_{16}$. Nesta família, as pontas são formadas por ligações N-N ao longo das arestas que são compartilhadas por pentágonos adjacentes. Foi mostrado também [56] que estes fulerenos se tornam octaédricos com o crescimento do número de átomos. As ligações N-N também estão presentes no $B_{12}N_{16}$, mas devido ao seu pequeno tamanho esta molécula não apresenta um formato predominantemente octaédrico.

Para investigar a formação de dímeros de $B_{12}N_{16}$, nós tentamos várias possibilidades. A primeira tentativa foi de obtenção do dímero através de ligações pelas pontas. Aproximamos as ligações N-N de dois fulerenos paralelamente uma da outra e ortogonalmente também. Não foi possível encontrar uma configuração estável desta maneira: as ligações N-N repeliram uma a outra. Esta é uma diferença significativa quando comparamos o que ocorre com o correspondente dímero estequiométrico $(B_{16}N_{16})_2$, sugerindo que um possível caminho para distinguir experimentalmente fulerenos estequiométricos dos não estequiométricos seria a observação de seus dímeros. No caso específico do $(B_{12}N_{16})_2$, nós encontramos uma configuração de ligação entre suas faces hexagonais, com a distância entre as ligações de 1.64 Å, como mostrado na figura 4.1 (b). Devemos

notar, entretanto, que os hexágonos presentes nas estruturas maiores do grupo de fulerenos com excesso de nitrogênio (figuras 3.1 (c) e (e)) não estão altamente tensionados como os presentes no $(B_{12}N_{16})_2$, e, portanto, não esperamos que estes sejam sítios reativos. Deste ponto de vista, nossos resultados sugerem que fulerenos com excesso de nitrogênio não dimerizariam, com excessão do $(B_{12}N_{16})_2$.

4.3 Sólidos

Nós consideramos possíveis estruturas cristalinas baseadas nos referidos fulerenos. Na figura 4.2 (a) e (b) nós apresentamos as geometrias otimizadas das estruturas cúbicas simples do $B_{16}N_{16}$ e do $B_{36}N_{36}$ respectivamente. Em ambos os casos, as pontas dos fulerenos são ligadas por ligações covalentes com comprimento em torno de $\sim 2\%$ menor do que o comprimento das ligações intermoleculares do $(B_{16}N_{16})_2$. As energias de ligações intermoleculares são aproximadamente as mesmas para os dois sólidos, como mostra a tabela 4.1, e estão claramente na escala de energias de ligações covalentes para o BN. Dos resultados da tabela 4.1 e da energética dos fulerenos isolados apresentada no capítulo 3, nós obtivemos uma diferença na energia total (em relação ao BN cúbico) de 0.91 eV e 0.59 eV por par BN para os sólidos de $B_{16}N_{16}$ e $B_{36}N_{36}$, respectivamente. Estes valores são menores do que o valor de 1.35 eV obtido para a estrutura do hiperdiamante formada pelo C_{28} , considerada na referência [58], indicando que os sólidos de $B_{16}N_{16}$ e $B_{36}N_{36}$ poderiam ser energeticamente mais estáveis do que o hiperdiamante.

A figura 4.2 (c) mostra a geometria otimizada do sólido formado pelo fulereno

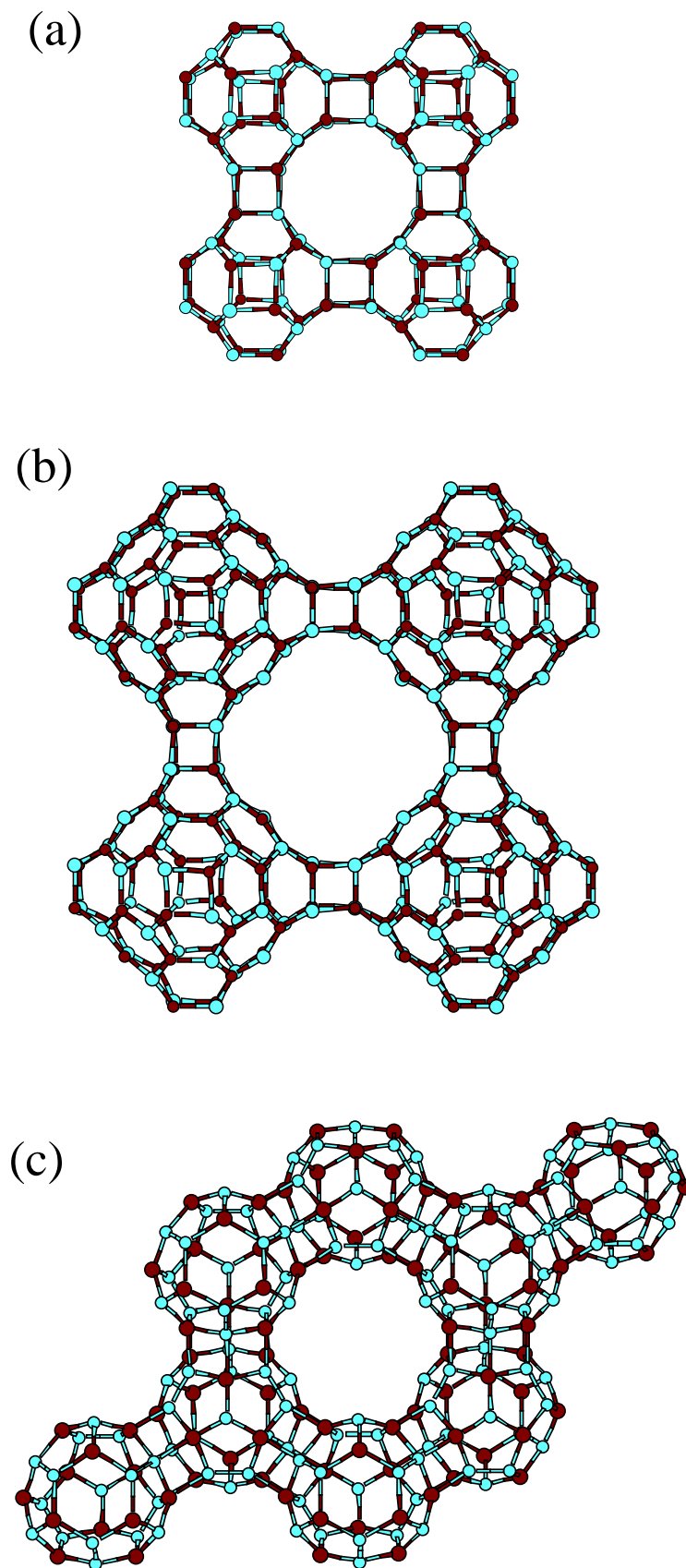


Figura 4.2: Estruturas cristalinas formadas por fulerenos de nitreto de boro. (a) célula (2x2x1) do sólido de $B_{16}N_{16}$; (b) célula (2x2x1) do sólido de $B_{36}N_{36}$; (c) célula (2x2x1) do sólido de $B_{12}N_{16}$. As esferas azuis representam os átomos de N e as vermelhas representam os átomos de boro.

Tabela 4.1: Energias de ligações (em eV) por ligação intermolecular dos dímeros e sólidos em relação aos fullerenos isolados.

Estrutura	Energia de ligação
$B_{12}N_{16}$ (<i>dímero</i>)	0.47
$B_{12}N_{16}$ (<i>sólido</i>)	0.34
$B_{16}N_{16}$ (<i>dímero</i>)	0.45
$B_{16}N_{16}$ (<i>sólido</i>)	0.30
$B_{36}N_{36}$ (<i>sólido</i>)	0.29

$B_{12}N_{16}$. Neste caso, os fullerenos formam um sólido na estrutura do diamante, com um dímero $(B_{12}N_{16})_2$ associado a cada ponto da rede de Bravais fcc e cada unidade de $B_{12}N_{16}$ formando ligações covalentes com quatro vizinhos numa configuração tetraédrica. Esta é uma estrutura particularmente interessante, pois poderia ser considerada o análogo de BN correspondente ao hiperdiamante previsto teoricamente [58], que é formado pelo dímero $(C_{28})_2$. A energia do sólido $B_{12}N_{16}$ também está incluída na tabela 4.1. Esta energia de ligação apresenta uma diferença na energia total de 1.35 eV em relação ao BN cúbico, que é exatamente o valor obtido por Bylander e Kleinman para o hiperdiamante em relação ao diamante. A ligação entre as moléculas no nosso sólido de $B_{12}N_{16}$ é consideravelmente forte e a distância das ligações é de 1.65 Å, caracterizando a existência de ligações covalentes entre os hexágonos altamente tensionados. Como pode ser visto na figura 4.2, um fator comum a estes três sólidos é a porosidade. Eles apresentam grandes canais intersticiais com diâmetros médios de 5.4 Å ($B_{16}N_{16}$), 6.5 Å ($B_{12}N_{16}$) e de 8.3 Å ($B_{36}N_{36}$).

Nós também calculamos as estruturas de bandas dos três sólidos (figuras 4.3,

4.5, 4.4), utilizando o parâmetro de rede equilíbrio obtido teoricamente.

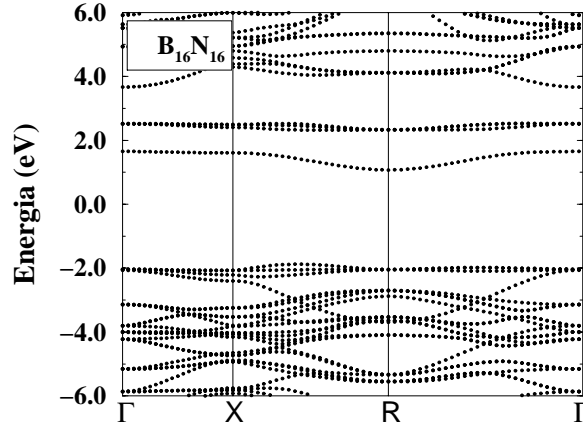


Figura 4.3: Estrutura de banda do sólido de $B_{16}N_{16}$

Como esperado, os cálculos mostraram que estas estruturas são isolantes. Uma observação interessante é que o sólido mais duro dos três (ver tabela 4.2), o de $B_{16}N_{16}$, apresenta um *gap* indireto que é consideravelmente menor do que os valores geralmente encontrados por cálculos GGA em estruturas de BN, que variam entre 4.0 e 4.5 eV. Estes valores são normalmente encontrados para estruturas que apresentam hibridização sp^2 , tais como o BN hexagonal [57], nanotubos [12, 59] e fulerenos [52]. A menor energia de *gap* ocorre entre os mínimos da banda de condução para o ponto R e o máximo da banda de valência que se encontra na metade do intervalo entre X e R. O menor *gap* direto desta estrutura ocorre no ponto R. Os sólidos $B_{12}N_{16}$ e $B_{36}N_{36}$ são isolantes de *gap* direto, com energias de 4.5 eV (no ponto X) e 3.8 eV (no ponto R), respectivamente. A maior dispersão na estrutura de banda ocorre para o sólido $B_{16}N_{16}$ com uma diferença entre os *gaps* direto mínimo e máximo de 1.1 eV. Para os cristais de $B_{12}N_{16}$ e $B_{36}N_{36}$, a energia de dispersão do *gap* é da ordem de 0.5 eV.

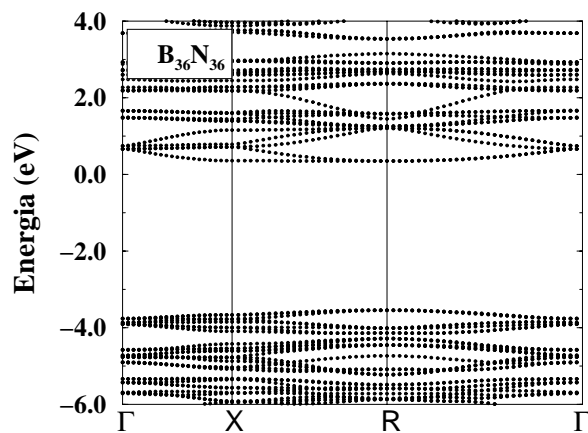


Figura 4.4: Estrutura de banda do sólido de $B_{36}N_{36}$

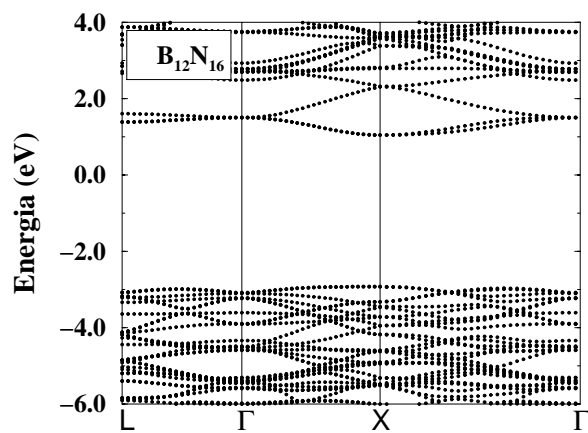


Figura 4.5: Estrutura de banda do sólido de $B_{12}N_{16}$

Tabela 4.2: Densidades e constantes elásticas calculadas para os sólidos de fulerenos de BN. As constantes elásticas estão em GPa e as densidades em g/cm^3 .

Sólidos	Bulk modulus	Shear modulus	Densidade
$B_{12}N_{16}$	138.04	118.29	2.03
$B_{16}N_{16}$	161.96	177.39	2.00
$B_{36}N_{36}$	87.7	81.04	1.33

4.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de sólidos de carbono e BN são de interesse na busca de materiais de alta dureza e baixa densidade [60]. Nós calculamos os módulos elásticos dos três sólidos descritos anteriormente. Os resultados estão apresentados na tabela 4.2.

Dos números da tabela 4.2 nós observamos que o *bulk* e *shear modulus* decrescem com a densidade. Apesar de nenhum dos sólidos apresentados neste trabalho apresentarem um *bulk* (B) e *shear* (μ) *modulus* comparáveis aos do diamante ($B=442$ Gpa e $\mu=536$ Gpa [61]), é interessante notar que o $B_{16}N_{16}$ é um sólido consideravelmente duro e de baixa densidade, com *bulk*(*shear*) *modulus* de 37% (33%) dos valores do diamante. O valor de μ deste sólido é maior do que o do tungstênio, um dos metais mais duros [61], enquanto que o μ do sólido de $B_{12}N_{16}$ é comparável ao do molibdênio [61]. Generalizando, os resultados da tabela 4.2 mostram que os fulerenos de BN podem formar estruturas no estado sólido com grandes canais intersticiais e ainda assim permanecem consideravelmente duros.

4.5 Conclusões

Nossos cálculos mostraram que fulerenos estequiométricos e ricos em nitrogênio apresentam propriedades muito diferentes quando consideramos a formação de ligações intermoleculares. Os fulerenos estequiométricos formam ligações covalentes fortes entre as pontas dos fulerenos vizinhos, enquanto que as pontas dos fulerenos com excesso de nitrogênio repelem uma a outra, não ocorrendo ligações através destas.

Nós prevemos que os fulerenos estequiométricos poderiam formar sólidos de baixa densidade e alta dureza, enquanto que os não estequiométricos formariam sólidos moleculares, assim como os sólidos formados pelo C_{60} . A estas propriedades mecânicas se soma outra interessante característica destes sólidos, que é a presença de grandes canais intersticiais que poderiam, por exemplo, ser preenchidos por outras moléculas, possibilitando o transporte iônico.

Capítulo 5

Propriedades polarônicas em DNA

5.1 Motivação

A natureza do transporte de cargas em DNA tem sido estudada por vários anos [44], principalmente por razões biológicas. Esta compreensão é importante já que a oxidação e redução nas bases do DNA são os principais passos no processo de danificação do DNA [45]. Além disso, há um crescente interesse em nanotecnologia: a construção de circuitos em escala nanométrica ainda apresenta dificuldades de realizar com êxito a interface entre os nano elementos e os eletrodos microscópicos. Neste contexto, o DNA apresenta propriedades mecânicas [46, 47, 48] apropriadas. No entanto, suas propriedades elétricas ainda não estão completamente compreendidas. Há uma variedade de trabalhos teóricos e experimentais à respeito de sua condutividade.

Muitos grupos de pesquisa apresentaram conclusões divergentes e contraditórias [25, 28].

Há ainda a questão de como ocorreria o transporte de cargas nestas moléculas. Existem modelos que propõem que o transporte ocorreria por: sólitons [29], polarons [30] e por buracos [31]. A natureza essencialmente unidimensional do DNA sugere que um buraco ou elétron adicionado ao sistema poderia distorcer sua estrutura para formar um polaron, e o transporte de cargas se daria pelo movimento destes polarons. A investigação da formação de polarons em DNA é o objeto deste trabalho.

Em nosso trabalho, os cálculos foram sendo realizados em fragmentos de DNA seco tipo B formado por pares de base G-C, onde as ligações pendentes foram saturadas por hidrogênio.

5.2 Definição de polaron

Quando um elétron (buraco) é colocado em uma rede polar, este polariza sua vizinhança pelo deslocamento dos íons da rede. O elétron (buraco) juntamente com a nuvem de polarização formam uma quase partícula denominada polaron. Quando o elétron se move através do cristal ele carregará a nuvem de polarização com ele e conseqüentemente terá uma massa inercial maior e uma mobilidade menor do que o elétron livre.

Existem dois tipos de polarons distinguidos pela extensão espacial da distorção da rede: pequenos polarons, que são aqueles que distorcem somente a vizinhança

imediate e grandes polarons, que são aqueles que produzem distorção da rede correspondente a um grande número de parâmetros de rede.

A física dos polarons é que se um buraco (ou elétron) é adicionado a uma banda cheia (ou vazia) há um acoplamento entre o portador de carga e a rede de tal forma que a presença do portador deforma a rede, e, por outro lado, a deformação da rede modifica as propriedades do portador.

Este problema pode ser descrito pelo modelo de Holstein [62]. Holstein reescreve o hamiltoniano de um sistema multieletrônico qualquer incluindo as componentes eletrônicas H_e e da rede H_L e inclui a interação elétron-rede H_{int} . Existem dois parâmetros relevantes no problema: a largura da banda de valência, W , (quando não há o termo de interação elétron-rede) e a energia de ligação do polaron E_b , definida como a redução da energia do estado fundamental devido a inclusão do termo H_{int} .

Quando analisamos o problema em termos destes parâmetros pode acontecer dois casos limites: se $W \ll E_b$, então temos o caso limite do pequeno polaron, caso contrário, $W \gg E_b$, temos o limite de grandes polarons.

No caso do pequeno polaron (acoplamento forte), Holstein [63] mostrou que a partir de certo valor de temperatura a condução é devida ao *hopping* do polaron localizado. Em regime de alta temperatura, a condução do polaron é ativada termicamente com uma energia característica de ativação E_a . Neste regime, Holstein também mostrou que a descrição adiabática do polaron (ou seja, considerando os núcleos como objetos clássicos) é válida e leva ao mesmo valor de E_a que a descrição quântica completa.

5.3 Otimização das geometrias

O número de átomos que formam uma volta completa de DNA é muito grande para ser tratado computacionalmente através de métodos de primeiros princípios por diagonalização do hamiltoniano. Portanto, em nossos cálculos investigamos o que ocorre quando um buraco é adicionado a fragmentos de DNA, que variam de um a cinco pares de base.

Para determinar a energia de ligação E_b do polaron, introduzimos primeiramente a carga positiva e calculamos a energia total E_0^+ do fragmento ionizado com a geometria do fragmento neutro. Esta é a energia do estado fundamental de um sistema de (n-1) elétrons sem a inclusão de H_{int} , que é o termo que corresponde à interação elétron-rede. Finalmente, calculamos a energia total E_{relax}^+ do fragmento ionizado usando a geometria totalmente relaxada, o que corresponde à inclusão de H_{int} . Assim, por definição, a energia de ligação do polaron é dada por:

$$E_b = E_0^+ - E_{relax}^+$$

O primeiro passo foi a obtenção das geometrias relaxadas dos fragmentos do DNA. Observamos que há uma tendência geral de aproximação dos pares de bases, como pode ser observado nas figuras 5.1 e 5.2, onde temos as geometrias da configuração inicial do DNA (Fig.5.1) (geometria otimizada do DNA periódico [49]) e a configuração final (Fig.5.2) (geometria otimizada do fragmento). Ambos correspondem a 3 pares de base neutro. A distorção devido ao “corte” da estrutura é

muito maior do que a distorção produzida pela introdução do buraco.

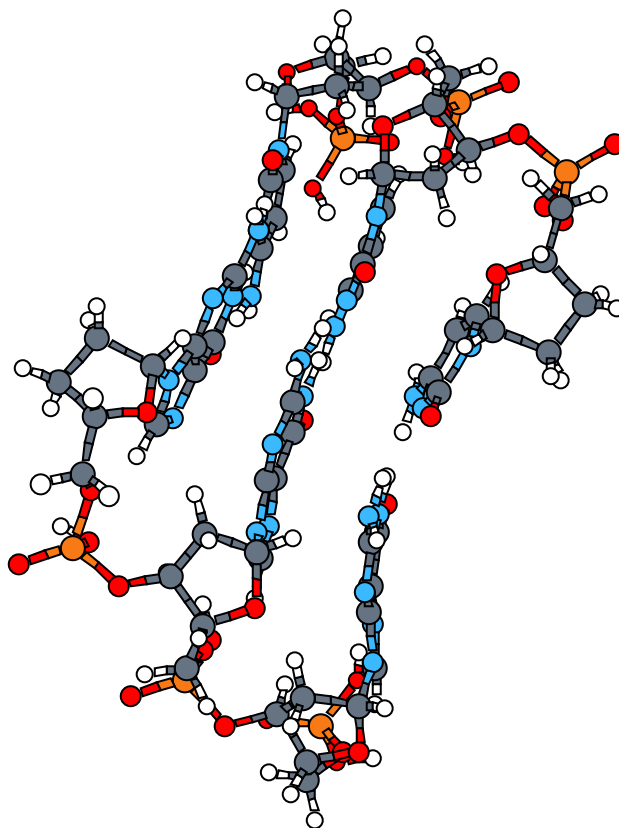


Figura 5.1: Estrutura otimizada de um fragmento com três pares de bases do DNA tipo B seco, sendo a geometria inicial a do DNA periódico.

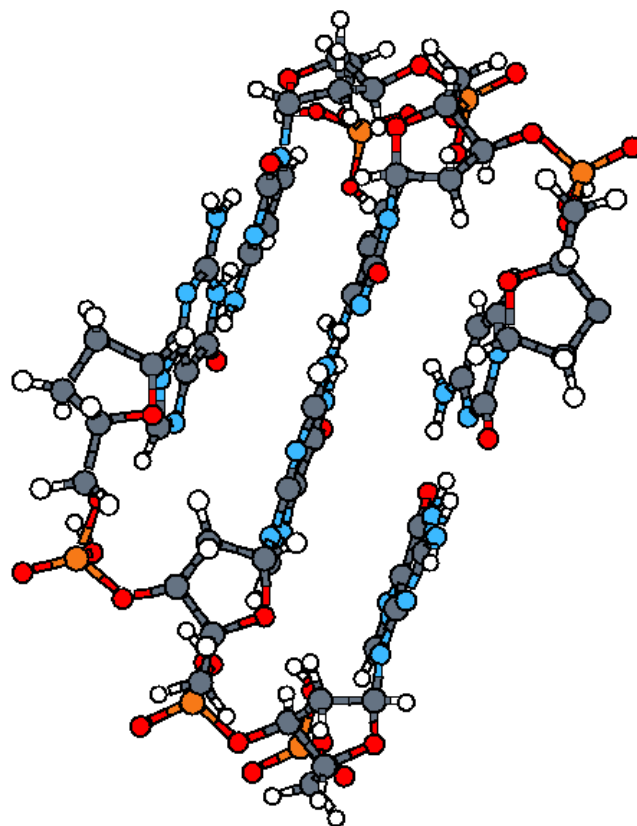


Figura 5.2: Estrutura otimizada de um fragmento do DNA periódico com três pares de bases.

Tabela 5.1: Energias de ligação do polaron em eV, para os vários casos considerados. Caso [1]: energias dos sistemas carregados e não carregados calculadas a partir da geometria do DNA periódico. Caso [2]: energias dos sistemas carregados calculadas a partir das geometrias relaxadas dos sistemas neutros. Caso [3]: energias dos sistemas carregados calculadas a partir da geometria do sistema carregado de um par de base, completados com a geometria do DNA periódico. Caso [4]: energias dos sistemas carregados e não carregados calculadas fixando os pares de bases extremos.

Número de pares de base	um	dois	três	quatro	cinco
caso [1]	-0.316	0.128	-0.303	-0.178	
caso [2]	-0.322	-0.276	-0.345	-0.244	
caso [3]	-0.322	-0.156	-0.273	-0.160	
caso [4]		-0.106	-0.106	-0.095	-0.183

Os resultados obtidos para a energia do polaron mostraram que a energia deste depende fortemente da estrutura usada como ponto de partida, indicando a existência de mínimos locais de energia. Na busca de mínimos globais, fizemos cálculos para sistemas com buraco partindo de diferentes configurações iniciais. Os resultados estão mostrados na tabela 5.1. Nela, vemos que as geometrias iniciais que levaram a uma melhor convergência dos cálculos foram as do fragmento neutro relaxado.

5.4 Energia de ligação do pequeno polaron

Os valores de E_b calculados como no ítem anterior estão mostrados na figura 5.3. Podemos observar que E_b oscila entre 0.25 e 0.35 eV para os fragmentos considerados. O valor médio da energia de ligação é (0.30 ± 0.05) eV. Este valor é uma forte evidência

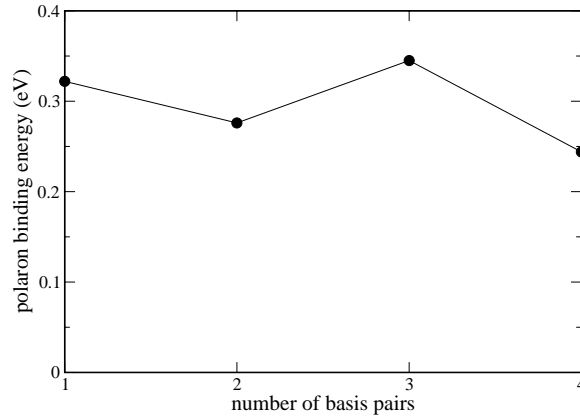


Figura 5.3: Resultados por primeiros princípios para a energia de ligação, em eV, dos fragmentos de DNA seco, em função do número de pares.

de que os polarons formados são pequenos, já que a largura da banda de valência calculada anteriormente para o mesmo sistema é $W = 0.04$ eV [28] e, portanto, a razão W/E_b é da ordem de 0.1.

5.5 O Modelo de Holstein

A pequena variação da energia de ligação do polaron em função do tamanho do fragmento é outra indicação de que trata-se de um pequeno polaron. Para demonstrar isto, realizamos cálculos em cadeias finitas com o modelo de Holstein para cristais moleculares [62]. Este modelo, na aproximação adiabática, permite-nos estender o tamanho do sistema para muito mais que quatro pares de base (que é o limite que podemos alcançar com cálculos de primeiros princípios).

O modelo pode ser definido pelo hamiltoniano:

$$H = -t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + h.c.) - A \sum_i (x_i c_i^\dagger c_i) + (1/2)K \sum_i x_i^2 \quad (5.1)$$

onde $-tc_i^\dagger c_{i+1}$ é a interação eletrônica de primeiros vizinhos, $-Ax_i c_i^\dagger c_i$ é o acoplamento entre o deslocamento atômico x_i e a presença do elétron (ou buraco) no sítio i , e o último termo é a energia potencial associada aos deslocamentos atômicos.

Mostramos na figura 5.4 soluções exatas deste hamiltoniano para diversos tamanhos [64].

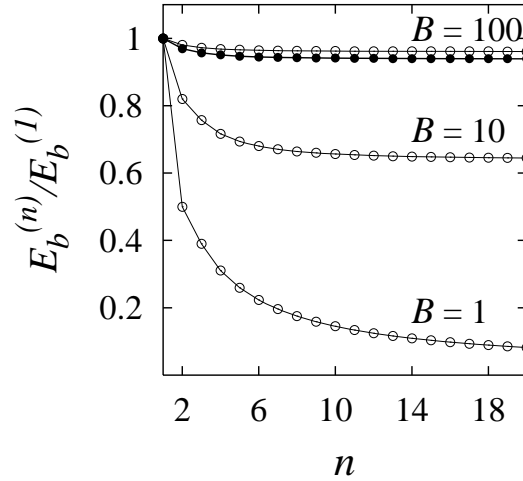


Figura 5.4: Energias de ligação $E_b^{(n)}$, calculadas usando o hamiltoniano de Holstein (eq 5.1) em função do número n de pares de base da cadeia e normalizada para o caso $n = 1$. As curvas correspondem a diferentes valores do parâmetro $B = A^2/Kt$. A curva com os círculos cheios correspondem a $B=64$, obtido dos valores E_b e t dos nossos cálculos.

A energia de ligação está mostrada em função do número de sítios n para diferentes valores dos parâmetros $B = 8E_b^{(1)}/W$, onde $E_b^{(1)} = A^2/2K$ é a energia do polaron ligado a um único sítio e $W = 4t$ é a largura da banda na ausência do polaron. Para o menor valor de B , o qual corresponde ao grande polaron, a energia de

ligação decai rapidamente. Com o aumento de B , a energia tende a convergir muito rapidamente para um valor finito E_b . Em particular, a curva que corresponde aos valores de primeiros princípios $E_b^{(1)}=0.32$ eV e $W=0.04$ eV ($B = 64$) é mostrada em pontos cheios na figura, e ela converge muito rapidamente em função de n . Portanto, os resultados do modelo de Holstein da figura 5.4 indicam que nossos cálculos de primeiros princípios mostrados na figura 5.3 estão essencialmente convergidos, o que reforça a idéia de que estamos no limite de polaron pequeno.

5.6 Distribuição espacial da carga

A distribuição espacial entre os pares de base da função de onda do buraco está representada na tabela 2 para os quatro fragmentos considerados. Podemos observar dois resultados importantes. Primeiro, praticamente toda a função de onda do buraco (acima de 95%) está localizada na guanina em todos os fragmentos. Segundo, os resultados para os fragmentos com três e quatro pares já mostram um considerável grau de localização do buraco. Em ambos os casos, aproximadamente metade da norma da função de onda do buraco está em uma única guanina. Portanto, esta também é uma indicação adicional que o polaron de buraco em um DNA seco formado por pares citosina-guanina está no limite de pequeno polaron.

Investigamos também a distribuição espacial da função de onda do buraco e sua relação com as deformações estruturais dos nucleotídeos. Isto pode ser visualizado na figura 5.5. A parte superior da figura mostra a estrutura relaxada de um único fragmento do DNA tendo a molécula de guanina à sua esquerda. As distâncias d_1 ,

Tabela 5.2: Norma da função de onda da carga projetada em cada guanina do DNA. Para cada fragmento, as guaninas estão indicadas G1, G2, G3, G4.

Número de pares de base	um	dois	três	quatro
G1	0.96	0.51	0.25	0.13
G2		0.44	0.56	0.45
G3			0.18	0.27
G4				0.12
total	0.96	0.95	0.99	0.97

d_2 e d_3 , indicadas na figura, são as distâncias interatômicas que mais se alteraram ao se carregar o sistema com o buraco. A parte inferior mostra a densidade eletrônica correspondente à função de onda do buraco (em azul) e a densidade eletrônica restante (em cinza). Pode ser visto claramente nesta figura que a função de onda do buraco está localizada na guanina. O fato de as distâncias d_1 , d_2 e d_3 se localizarem próximas de onde a norma da função de onda do buraco tem um valor significativo indica um mecanismo eletrostático para a formação do polaron. Neste caso, os átomos de hidrogênio (que são ligeiramente carregados positivamente) são repelidos pelo buraco, e os átomos de oxigênio, com ligeira carga negativa, são atraídos. Então estes átomos se deslocam, estabilizando eletrostaticamente o buraco e formando, assim, o polaron.

A relação entre a distribuição de carga do buraco e as distâncias d_1 , d_2 e d_3 estão quantificadas na figura 5.6 para o caso de um fragmento com quatro pares de base.

O painel superior mostra a norma da função de onda do buraco projetada nas moléculas de guanina G1, G2, G3 e G4. Os dois painéis inferiores mostram as

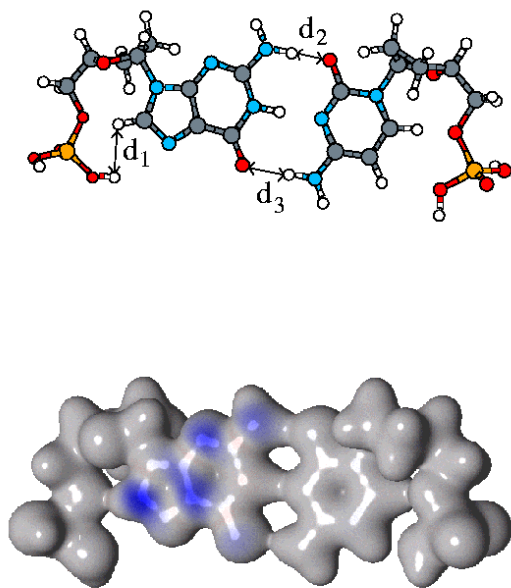


Figura 5.5: Parte de cima: estrutura de um único par de bases com a guanina a esquerda. d_1 , d_2 e d_3 são as distâncias interatômicas que mais foram afetadas com a introdução da carga no sistema. Parte de baixo: densidade de carga associada a função de onda do buraco (em azul) e a densidade de carga total (cinza).

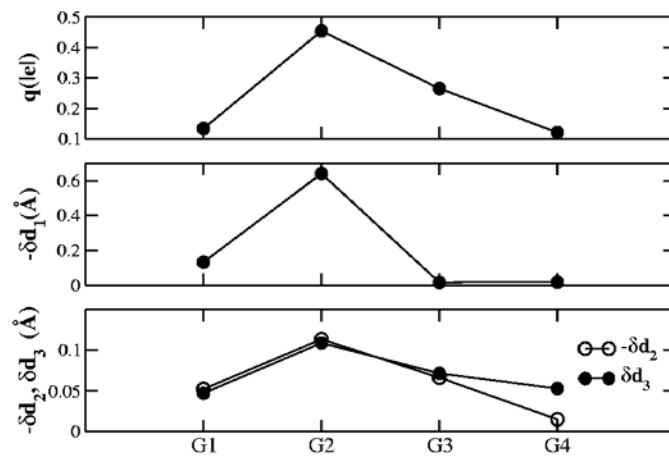


Figura 5.6: O painel superior mostra a quantidade de carga em cada guanina para um fragmento de quatro pares de base. Os painéis inferiores correspondem aos deslocamentos das distâncias d_1 , d_2 , and d_3 .

respectivas mudanças nas distâncias d_1 , d_2 , e d_3 de cada guanina. Pode ser visto em todos os casos que a magnitude da distorção está diretamente relacionada com a quantidade de carga em cada guanina. Também, enquanto d_3 aumenta, d_1 e d_2 diminuem.

5.7 Estimativa da energia de ativação

Estimamos a energia de ativação usando nossos cálculos e o modelo de Holstein, e comparamos com resultados experimentais. Os experimentos de Yoo et al [32] para a condutividade do DNA formado por pares citosina-guanina indicam uma energia de ativação de 0.12 eV no regime de altas temperaturas. Neste regime, o movimento dos polarons pequenos ocorre por *hopping* produzido pela agitação térmica, com uma energia de ativação E_a diferente da energia de ligação E_b . Contudo, o modelo de Holstein (equação 1) prevê que para o limite de polaron pequeno ($t \rightarrow 0$) e para altas temperaturas (regime de *hopping*), estas duas energias são relacionadas simplesmente por $E_a = E_b/2$. Usando este resultado, nossos cálculos levam a uma estimativa de 0.15 eV para a energia de ativação, em bom acordo com o valor experimental de 0.12 eV [32].

5.8 Conclusões

Nossos cálculos mostraram que o efeito na geometria devido ao “corte” do DNA periódico é maior do que a deformação produzida pela formação do polaron, ou seja, há uma diferença estrutural considerável entre o DNA periódico e os fragmentos.

Entretanto, como o acoplamento buraco-rede tem natureza intra-nucleotídeo, isto aparentemente não afeta a energia de ligação do polaron.

Observamos também que o buraco não é delocalizado ao longo dos nucleotídeos, e nem é completamente localizado em um único nucleotídeo, sofrendo uma localização parcial. Em todos os casos considerados, encontramos uma localização lateral da função de onda do buraco bem definida nas guaninas dos fragmentos. Para o maior fragmento (com quatro pares de base), 45,4% da norma da função de onda é localizada em um único nucleotídeo (uma guanina).

Quanto ao mecanismo de formação do polaron, vimos que ele é de origem eletrostática, já que há uma correlação entre a localização espacial do buraco e os maiores deslocamentos atômicos observados.

Finalmente, encontramos o valor da energia de ligação do polaron ($E_b=0.30$ eV). Com ele, estimamos a energia de ativação de *hopping* em 0.15 eV, que está de acordo com o valor obtido experimentalmente de 0.12 eV [32].

Nossos resultados também indicam que os polarons formados estão no limite de pequenos polarons. Quatro propriedades observadas nos levaram a esta conclusão: 1) a pequena variação da energia de ligação do polaron em função do tamanho dos fragmentos; 2) o fato da largura de banda de valência ser uma ordem de grandeza menor do que a energia de ligação do polaron; 3) A localização espacial do buraco e 4) as deformações estruturais serem próximas de onde o buraco está localizado.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta tese, usamos cálculos de primeiros princípios para tratar três problemas distintos, dois deles relacionados a fulerenos de nitreto de boro e o último relacionado a propriedades da molécula de DNA.

O primeiro problema estudado foi a estabilidade relativa de vários fulerenos de nitreto de boro, com número de átomos variando entre 28 e 128. Observamos que a medida que se aumenta o número de átomos há a tendência de formação de fulerenos com formato octaédrico. No entanto, os fulerenos não estequiométricos (com formato esférico) predominam para as dimensões menores. Nós investigamos a estabilidade relativa destes fulerenos em dois ambientes: rico em boro e rico em nitrogênio. Encontramos que o $B_{16}N_{16}$ é mais estável do que os fulerenos não estequiométricos de dimensões semelhantes em ambos ambientes. No caso dos fulerenos maiores, observamos que os fulerenos $B_{32}N_{36}$ e o $B_{60}N_{64}$ são mais estáveis do que os estequiométricos de dimensões equivalentes em ambientes ricos em nitrogênio. Entretanto, as estruturas

estequiométricas são mais estáveis em ambientes ricos em boro. Estas conclusões permaneceram inalteradas quando consideramos como reservatórios atômicos tanto os *bulks* de boro e nitrogênio quanto o caso limite de fase gasosa.

O segundo trabalho em sistemas baseados em fulerenos de nitreto de boro foi o estudo da energética de formação de dímeros e sólidos formados por estes fulerenos. Nossos resultados mostraram que a reatividade dos fulerenos depende fortemente da estequiometria. Os fulerenos estequiométricos formam dímeros com ligações covalentes através das pontas. No entanto, as pontas dos fulerenos não estequiométricos (que possuem excesso de nitrogênio) não são reativas, e estes fulerenos não se ligam através delas. Isto leva a possibilidade de formação de diferentes tipos de sólidos. Nossos resultados indicam que os sólidos formados por fulerenos estequiométricos são iônicos, de baixa densidade e alta dureza, enquanto que os fulerenos com excesso de nitrogênio formam sólidos moleculares semelhantes aos sólidos formados por fulerenos de carbono.

No terceiro trabalho, investigamos um aspecto ligado à condução de carga em moléculas de DNA seco. Vimos que para o DNA seco há a formação de pequenos polarons, com uma considerável energia de ligação (0,3 eV). Portanto, a inclusão do acoplamento buraco-rede é essencial na descrição da condutividade do DNA.

Estamos dando continuidade ao estudo das propriedades de transporte no DNA com dois outros trabalhos. No primeiro deles, acrescentamos moléculas de água ao sistema a fim de estudarmos a condutividade em DNA molhado. Este trabalho é feito em colaboração com R. Kagimura, M. Mazzoni e H. Chacham. Em um outro trabalho, verificaremos a condutividade em um DNA modificado pela troca de um dos átomos

da estrutura por zinco. Esta estrutura foi recentemente estudada experimentalmente [65].

Referências Bibliográficas

- [1] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** B864 (1964).
- [2] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965).
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] W. Kratschmer et al., *Nature* **347**, 56 (1990).
- [5] R. C. Haddon et al., *Nature* **350**, 320 (1991).
- [6] C. Piskot, J. Yarger e A. Zettl, *Nature* **393**, 771 (1998).
- [7] M. Cote, J. C. Grossman, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **81** 165 (1998).
- [8] P. G. Collins, J. C. Grossman, M. Cote, M. Ishigami, C. Piskoti, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **82** 697 (1999).
- [9] M. Menon e E. Richter, *Phys. Rev. B* **60** 13322 (1999).
- [10] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [11] N. Hamada, S. Sawada, e A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [12] A. Rubio, J. L. Corkill e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **49** 5081 (1994).

- [13] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **50** 18360 (1994).
- [14] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **50** 4976 (1994).
- [15] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Solid State Commun.* **102** 605 (1997).
- [16] N. G. Chopra, R.J. Luyken, K.Cherrey, Vincent H.Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, A. Zettl, *Science* **269**, 966 (1995).
- [17] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2108, (1998).
- [18] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima e T. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3085 (1998).
- [19] D. Golberg, W. Han, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima e T. Sato, *J. Appl. Phys.* **86** 2364 (1999).
- [20] D. Golberg, Y. Bando, O. Stéphan, and K. Kurashima, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2441, (1998).
- [21] S. S. Alexandre, M. S. C. Mazzoni, and H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 61 (1999).
- [22] T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara, and K. Suganuma, *Materials Science and Engineering* **74**, 206, (2000).
- [23] J. D. Watson e F. H. C. Crick. *Nature* **171**, 737 (1953)

- [24] E. Bengu e L. D. Marks. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2385, (2001).
- [25] G. Taubes, *Science* **275**, 1420, (1997).
- [26] F. D. Lewis et al., *Science* **277**, 673, (1997).
- [27] D. Porath et al., *Nature* **391**, 635 (2000).
- [28] P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gomez Herrero, A. M. Baró, Pablo Ordejón, J. M. Soler e E. Artacho, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4992 (2000).
- [29] Z. Hermon, S. Caspi e Ben-Jacob, *Europhys. Lett* **43**, 482 (1998).
- [30] E. M. Conwell e S. V. Rakhmanova, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **97**, 4556 (2000).
- [31] D. N. Beratan, S. Pryadarshy e S. M. Risser, *Chem. Biol.* **4**, 3 (1997).
- [32] K. H. Yoo et al, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 198102 (2001).
- [33] P. W. Atkins, *Quantum Chemistry*, Macmillan (1982).
- [34] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev* **140** A1133 (1965).
- [35] M. C. Payne al, *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045 (1992)
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1998).
- [37] D. R. Hamann, M. Schluter e C Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494 (1979).
- [38] L. Kleinmam e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48** 1425 (1982).
- [39] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** 1993 (1991).
- [40] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* **26** 4199 (1982).

- [41] P. Ordejón, E. Artacho e José Soler , *Phys. Rev. B* **53** 10441 (1996).
- [42] P. Ordejón, E. Artacho e José Soler , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **85** 408 (1996).
- [43] J. Kim, F. Mauri, G. Galli. *Phys. Rev. B* **52**, 1640 (1995).
- [44] D. D. Eley e D. I. Spivey , *Trans. Faraday Soc* **58** 411 (1962).
- [45] P. J. Dandliker, M. E. Nunez e J. K. Barton , *Biochemistry* **37** 6491 (1998).
- [46] R. H. Austin *et al*, *Phys. Today* **50** 32 (1997).
- [47] D. Bensimon *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **74** 4754 (1995).
- [48] R. M. Zimmerman , *Nucleic Acids Res* **22** 492 (1994).
- [49] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón e J. M. Soler , *unpublish.*
- [50] F. Jensen e H. Toftlung, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 89 (1993).
- [51] G. Seifert, P.W. Fowler, D. Mitchell, D. Porezag, Th. Frauenheim, *Chem. Phys. Lett.* **268**, 352 (1997).
- [52] S. S. Alexandre, M. S. C. Mazzoni, and H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 61 (1999).
- [53] O. Stéphan, Y. Bando, A. Loiseau, F. Willaime, N. Shramchenko, T. Tamiya, and T. Sato, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **67**, 107 (1998).
- [54] P. W. Fowler, K. M. Rogers, G. Seifert, M. Terrones, and H. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 359 (1994).

- [55] W. Orellana and H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2984 (1999).
- [56] S. S. Alexandre, H. Chacham e R. W. Nunes, *Phys. Rev. B* **63**, 045402 (2001).
- [57] W. Orellana and H. Chacham, *Phys. Rev. B* **63**, 125205 (2001).
- [58] T. Guo et al., *Science* **257**, 1661 (1992); D. M. Bylander and Kleinman, *Phys. Rev. B* **47**, 10967 (1993).
- [59] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
- [60] E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, and P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2328 (2000).
- [61] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, (Wiley, New York, 1962), p. 531, e suas referências .
- [62] T. Holstein, *Ann. Phys.* **8**, 325 (1959).
- [63] T. Holstein, *Ann. Phys.* **8**, 343 (1959).
- [64] E. Artacho. *Comunicação particular*.
- [65] A. Rakitin et al. *Phys. Rev. Lett* **86**, 3670 (2001).

Apêndice A

Artigos publicados

- (1) S. S. Alexandre, M. S. C. Mazzoni e Hélio Chacham, *Applied Physics Letter* **75**, 61 (1999)
- (2) S. S. Alexandre, R. W. Nunes e Hélio Chacham, *Physical Review B* **63**, 045402, (2000)
- (3) S. S. Alexandre, R. W. Nunes e Hélio Chacham, *Physical Review B* **66**, 085406 (2002)
- (4) S. S. Alexandre, J. M. Soler, Emilio Artacho e Hélio Chacham (Artigo submetido a *Physical Review Letters*.