



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS - UFMG
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICEx
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**INTERAÇÃO ENTRE DNA E NANOAGLOMERADOS DE Au E Ag: PROPRIEDADES
ÓPTICAS POR MEIO DA DFT**

Verônica Assunção da Silva

Orientadora: Prof. Dr^a. Simone Silva Alexandre

Coorientador: Prof. Dr^o. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Julho de 2015

**INTERAÇÃO ENTRE DNA E NANOAGLOMERADOS DE Au E Ag: PROPRIEDADES
ÓPTICAS POR MEIO DA DFT**

Verônica Assunção da Silva

Julho de 2015

À Terezinha (*in memoriam*)

Agradecimentos

Agradeço a todos os professores que contribuíram para a minha formação. A todos, um muito obrigada por todo o conhecimento compartilhado. Em especial, agradeço aos mestres Simone e Mário que acreditaram em mim e, apesar de tudo, jamais desistiram e nunca deixaram de me incentivar. Obrigada pela compreensão.

Agradeço à minha mãe que, com toda a dificuldade, sempre se esforçou para que eu continuasse meus estudos. Nem tenho como agradecer... Só posso retribuir com amor.

Agradecimentos a todos os colegas do grupo de estrutura eletrônica que me acolheram, e especialmente ao Guilherme, à Regiane, ao Matheus e ao Daniel, que me ajudaram a trilhar o árduo caminho das pedras. (Daniel, muito, muito obrigada por todos os arquivos, programas, dicas, ensinamentos etc etc etc que vc me passou!).

Agradeço ao pessoal da Astrofísica pelos inúmeros cafés, conversas e parcerias.

Agradeço profundamente aos amigos e colegas que fiz na Física que foram para mim como “um pouquinho de saúde, um descanso no loucura”, como bem disse Riobaldo. Muito obrigada Ariana, Tati, Guilherme, Leandra, Paloma, Ingrid, Juliana (as duas últimas integrantes da Gaiola das Loucas).

Agradeço à Shirley por toda a ajuda e pelas boas e inspiradoras conversas. Obrigada por sempre me mostrar o lado belo da vida. Sempre tão gentil!

“Amigo, para mim, é só isto: é a pessoa com quem a gente gosta de conversar, do igual ao igual, desarmado. O de que um tira prazer de estar próximo. Só isto, quase; e os todos sacrifícios. Ou - amigo - é que a gente seja, mas sem precisar de saber o por quê é que é.” (Guimarães Rosa) Sem vocês, minhas grandes amigas, eu jamais teria conseguido. Cabra e Rata Mochas (também conhecidas como Thamara e Sílvia), eu nem sei como agradecer à vocês...

Agradeço, por fim, ao programa de pós-graduação em Física da UFMG e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Minha profunda gratidão.

Resumo

Neste trabalho é apresentado, por meio da Teoria do Funcional da densidade (DFT), o estudo de propriedades ópticas devido à interação entre DNA e nanoaglomerados de *Ag*, *Au*, e mistos *Ag-Au*. A formação desse tipo de complexo, assim como medidas de fotoluminescência, são reportados em trabalhos experimentais. Primeiramente, é apresentado o estudo da estabilidade estrutural e energética dos nanoaglomerados e, posteriormente, o estudo dos espectros de absorção dos complexos DNA:Nanoaglomerados. Considerando fatores estruturais, os cálculos realizados fornecem resultados das interações a nível molecular e mostram que a geometria preferencial para o aglomerado Au_3 é diferente dos aglomerados Ag_3 e dos aglomerados mistos *Ag-Au*. Mostram também que os nanoaglomerados se ligam mais fortemente aos pares guanina-citosina, sendo que aqueles com predominância de *Au* se localizam sobre a citosina. Considerando as propriedades ópticas, os cálculos fornecem resultados semi-quantitativos. Foi observado que o aglomerado Ag_3 não apresenta absorção no infravermelho, mas quando forma complexo com o DNA, passa a absorver nessa região. Por fim, os cálculos mostram que as diferenças entre os espectros de absorção de complexos de DNA e aglomerados mistos podem ser utilizados para a determinação da estequiometria dessas estruturas.

Abstract

In this work, the study of optical properties due to the interaction between DNA and nanoclusters of *Ag*, *Au*, and *Ag-Au* mixed is performed by the Density Functional Theory (DFT). The formation of these complexes and photoluminescence measurements are reported in previous experimental studies. First, the study of the structure and energetic stability of the nanoclusters is presented, followed by a discussion of the study of the DNA:nanoclusters absorption spectra. Regarding structural features, the calculations performed provide results from interactions at the molecular level and show that the favorable geometry for the cluster Au_3 is different from Ag_3 and *Ag-Au* mixed clusters; the nanoclusters are strongly bound to the guanine-cytosine base-pairs; and the *Au*-rich nanoclusters are located on top the cytosine. Regarding optical properties the calculations performed provide semi-qualitative results. It was observed that the Ag_3 nanocluster presents no absorption in the infrared range, however when in a complex with DNA, the complex absorbs in the infrared frequencies. Finally, calculations show that differences between the absorption spectra of DNA with mixed nanoclusters may be used to determine the stoichiometry of these structures.

Conteúdo

1	Introdução	7
2	Metodologia	15
2.1	Sistemas Multieletrônicos: O Problema de Muitos Corpos	15
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	16
2.3	Métodos de Hartree e Hartree-Fock	19
2.4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	21
2.4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	23
2.4.2	Formalismo de Kohn-Sham	26
2.5	O Funcional de Troca-Correlação	29
2.6	Interações de van der Waals	30
2.7	Teoria do Pseudopotencial	32
2.8	Implementação SIESTA	35
2.8.1	Escolha da base e construção do hamiltoniano	35
3	Propriedades Ópticas	38
3.1	Modelo do Elétron Em Um Potencial Harmônico	38
3.1.1	Conceito de força de oscilador: ressonâncias múltiplas	43
3.2	Justificativa Quântica Para o Modelo Clássico	44
3.2.1	Aproximação de dipolo elétrico	44
3.2.2	Cálculo quântico do dipolo elétrico	46
3.2.3	Conceito de força de oscilador no contexto da mecânica quântica	49
3.2.4	Cálculo da probabilidade de transição	50
4	Resultados e Discussão	52
4.1	Introdução	52
4.2	Geometrias e Estabilidade Energética dos Nanoaglomerados e dos Complexos	53
4.3	Espectros de Absorção Óptica	57
4.4	Níveis de Energia e Transições Ópticas	65
5	Conclusões	68

Lista de Figuras

1.1	Nucleotídeo composto por um açúcar (pentose) e uma base nitrogenada. . .	10
1.2	Bases nitrogenas do DNA.	10
1.3	Esquema da estrutura do DNA.	11
1.4	Pares de bases nitrogenadas (adenina - timina, citosina - guanina) ligados às pentoses e aos grupos fosfatos.	11
1.5	Uso de nanoaglomerados de prata para detectar íons sulfitos. Inicialmente pode ser vista a emissão de radiação do complexo DNA: Au_2Au . Posteriormente, após interação entre íons S^{-2} e o nanoaglomerado metálico, ocorre supressão da emissão de radiação. Figura adaptada da Ref.[5].	13
3.1	Parte real n do índice de refração e coeficiente de absorção α do meio em função da frequência ω	43
4.1	Estruturas otimizadas dos nanoaglomerados triatômicos: a) $(Ag_3)^{tri}$, b) $(Au_3)^{138^\circ}$, c) $(Ag_2Au)^{tri}$, d) $(Au_2Ag)^{tri}$	55
4.2	Vista de cima do complexo $(Ag_2Au)_G^{tri}$	55
4.3	Espectros ópticos nanoaglomerados: a) $(Ag_3)^{tri}$, b) $(Au_3)^{138^\circ}$, c) $(Ag_2Au)^{tri}$, d) $(Au_2Ag)^{tri}$, e) $(Au_3)^{tri}$. Observação: o espectro do nanoaglomerado $(Ag_3)^{tri}$ está presente a título de comparação. Obs.: As setas serão discutidas no tópico referente aos níveis de energia.	58
4.4	Espectros ópticos dos pares de base do DNA: a) par AT , b) par GC . Vistas de cima e de lado.	60
4.5	Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Ag_3)^{tri}$	61
4.6	Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Au_3)^{138^\circ}$	62
4.7	Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Ag_2Au)^{tri}$	63
4.8	Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Au_2Ag)^{tri}$	64
4.9	Níveis de energia dos nanoaglomerados. O nível de Fermi se encontra no zero.	66

Lista de Tabelas

4.1	Energia total (E_T), em eV , dos nanoaglomerados.	54
4.2	Energia de ligação (E_b), em eV , para os complexos DNA:NA considerando-se a correção BSSE.	56
4.3	Energia de ligação (E_b), em eV , para os complexos DNA:NA.	56

Capítulo 1

Introdução

A intensa absorção óptica apresentada por nanopartículas metálicas vem recentemente motivando seu uso como marcadores biológicos. Algumas das possíveis aplicações de tais marcadores, que funcionam como verdadeiras sondas fluorescentes, incluem a detecção de polimorfismos, aminoácidos, células cancerígenas e íons poluentes, dentre outras possibilidades [1-5].

Paralelamente aos estudos experimentais, atualmente pode ser observada uma crescente exploração de métodos teóricos visando uma análise mais precisa do mecanismo por trás do funcionamento dos marcadores biológicos, o que implica um estudo sistemático das propriedades ópticas das nanopartículas.

Nesse contexto, a teoria do funcional da densidade (DFT) vem se destacando como uma metodologia capaz de descrever satisfatoriamente as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas, possibilitando, assim, a aplicação dessas propriedades na nanotecnologia, incluindo a biofísica e a medicina. A simulação teórica se beneficia do controle total em escala atômica, servindo de grande aliado aos experimentos na compreensão das complicadas e variadas propriedades dos complexos DNA-metal.

Características peculiares e vantajosas apresentadas por nanoaglomerados de metais nobres, especialmente os de ouro e prata, tais como a estabilidade estrutural e energética, a biocompatibilidade, a não toxicidade e a intensa fluorescência, vem despertando grande interesse da comunidade científica. Vários e numerosos estudos utilizando diferentes metodologias, muitos deles mesclando abordagens tanto teóricas quanto experimentais, estão sendo desenvolvidos nessa área. Algumas diferenças entre resultados podem ser obtidas dependendo da técnica utilizada, principalmente no que diz respeito aos detalhes. No entanto, mesmo em face das particularidades dos variados métodos de pesquisa, no que diz respeito à estrutura e à geometria dos nanoaglomerados, há uma concordância de que a estrutura planar é a energeticamente mais favorável para nanoaglomerados Ag_n e Au_n com n por volta de uma dezena, ou menos, de átomos [6, 7, 8].

No caso dos aglomerados de prata, estudos de primeiros princípios utilizando cálculos DFT, e também utilizando DFT dependente do tempo (TDDFT), indicam que para es-

truturas Ag_3 , a configuração mais estável é a que possui geometria triangular [7, 9]. Já para os aglomerados de ouro, também com $n = 3$, a configuração que possui um ângulo de 138° entre os átomos apresenta maior estabilidade do que a triangular [8]. Esses resultados serviram de guia na escolha das configurações dos nanoaglomerados estudados no presente trabalho.

No que diz respeito ao estudo de nanoaglomerados mistos de ouro e prata, também com três átomos, a motivação foi dada por um recente trabalho experimental que, ao buscar caracterizar complexos formados pela associação de moléculas de DNA com os nanoaglomerados, isto é DNA- Ag/Au , encontrou como composição das estruturas uma estequiometria de dois átomos de Au e um átomo de Ag para cada hélice do DNA [5]. O mesmo trabalho também aponta a formação de aglomerados puros de prata compostos preferencialmente por três átomos, indicando fortemente tal estequiometria como energeticamente favorável e, com isso, reforçando a motivação para a escolha dessa configuração como foco do presente trabalho.

A síntese de nanoaglomerados solúveis em água vem sendo desenvolvida por meio de várias técnicas e abordagens experimentais. Soluções aquosas contendo íons metálicos são utilizadas e, mediante processo de redução, dão origem a grandes nanopartículas. Buscando então uma maior estabilidade na agregação dos átomos, são introduzidos no meio aquoso agentes com a propriedade de formar pequenos nanoaglomerados ao invés de grandes nanoestruturas. Como resultado, além de uma maior estabilidade, pode ser verificada a intensificação das propriedades ópticas. Dentre os diferentes tipos de estabilizadores encontram-se os tiols, os dendrímeros, os polímeros, os peptídeos e as proteínas e, em especial, os oligonucleotídeos, com os quais podem ser obtidas estruturas mistas DNA-metal [5, 10].

A constatação de que pequenos aglomerados de prata fluorescem intensamente quando interagem com moléculas de DNA [11] foi uma descoberta surpreendente que despertou a curiosidade do meio científico, uma vez que já era conhecido o fato do DNA não apresentar fluorescência. Tal observação impulsionou a investigação de complexos compostos por nanoaglomerados metálicos e a molécula biológica. Dada a complexidade e a dificuldade para calcular a fluorescência de tais complexos, que incluem a necessidade de conhecimentos acerca da dinâmica dos estados excitados, o estudo dos espectros de absorção passou a desempenhar papel fundamental, já que o conhecimento desses espectros fornece, mesmo que de forma parcial e limitada, esclarecimentos sobre a fluorescência dos sistemas.

Embora a DFT apresente algumas limitações, os cálculos provenientes de tal método fornecem evidências qualitativas e semi quantitativas acerca de observações possíveis de serem realizadas experimentalmente, possibilitando um maior entendimento de importantes questões, como os locais mais prováveis de ocorrerem as ligações entre os nanoaglomerados e o DNA, bem como a magnitude de tal interação. As particularidades dos espectros de absorção de cada complexo e a possibilidade de seu uso para determinar espécies químicas

e as respectivas estequiometrias, além de outras peculiaridades de cada sistema, também são questões interessantes de serem exploradas.

Neste trabalho, foram empregados cálculos de primeiros princípios para investigar as modificações nas propriedades ópticas de nanoaglomerados de ouro e prata, mono e bimetalícos, provenientes da interação com os pares de nucleotídeos complementares que compõem a dupla hélice do DNA.

A seguir é feita uma descrição simplificada sobre a estrutura e as propriedades eletrônicas do DNA.

A descoberta do chamada ácido desoxirribonucléico ocorreu em 1869 pelo bioquímico alemão Johann Friedrich Miescher numa tentativa de determinar os componentes químicos do núcleo celular de glóbulos brancos do sangue. Posteriormente, diversos outros cientistas tiveram papel fundamental na busca de explicações acerca da funções primordiais desse ácido nucléico.

Foi no ano de 1951, no entanto, que os pesquisadores James Watson e Francis Crick, por meio de dados provenientes da difração de raios X e baseados em estudos realizados pela pesquisadora Rosalind Elsie Franklin (1920-1958), chegaram à conclusão de que a estrutura tridimensional da molécula de DNA era formada por uma dupla hélice uniforme e regular. Contudo, a explicação para a forma como tais hélices se encaixavam permanecia em aberto, sendo esclarecida em 1953, quando Watson e Crick propuseram um modelo de emparelhamento dos componentes do DNA [12].

Basicamente, a molécula de DNA é composta pelos chamados nucleotídeos, que correspondem às unidades que constituem os ácidos nucléicos. Três substâncias integram-se para formar um nucleotídeo: uma base nitrogenada, um açúcar (pentose) e um grupo fosfato, conforme pode ser visto na Figura 1.1. A pentose, que no caso do DNA corresponde à desoxirribose, é um monossacarídeo que, basicamente, tem a função de sustentar a molécula. O grupo fosfato (PO_4) é um derivado do ácido fosfórico (H_3PO_4) e tem a função de ligar os nucleotídeos de uma mesma fita. As bases são compostos orgânicos nitrogenados de cadeia fechada, podendo ser de dois tipos: púricas ou pirimídicas. As bases púricas, ou também chamadas de purinas, apresentam dois anéis. São elas a adenina (A) e a guanina (G). Já as pirimídicas, ou pirimidinas, apresentam um só anel e, no caso do DNA, correspondem à timina (T) e à citosina (C), conforme esquematizado na figura 1.2.

No modelo proposto por Watson e Crick para explicar a estrutura em dupla hélice, as bases nitrogenadas formam cadeias voltadas para o interior, restringidas de tal forma que uma purina está sempre em oposição e ligada, através de pontes de hidrogênio, a uma pirimidina. Tal emparelhamento é dado sempre por uma regra na qual uma adenina liga-se a uma timina (A - T) e uma citosina liga-se sempre a uma guanina (C - G), formando a estrutura em dupla hélice, que possui ângulos e rotações uniformes, conforme podem ser vistas nas Figuras 1.3 e 1.4. Os açúcares e os fosfatos formam o chamado *backbone* da molécula, que é responsável pelo estabelecimento de ligações entre os pares de base.

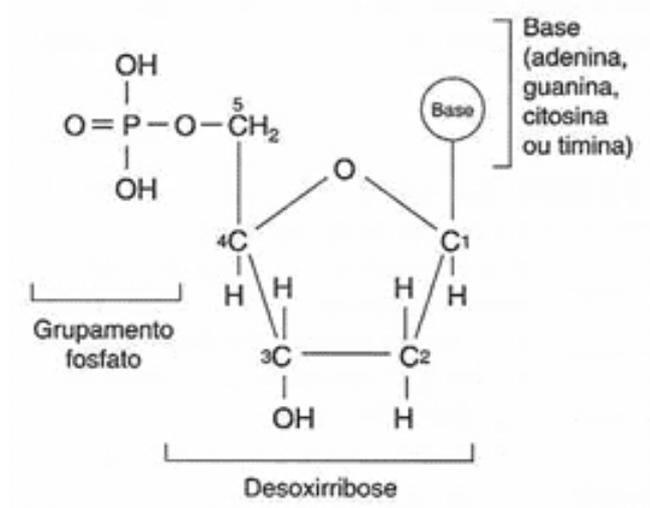


Figura 1.1: Nucleotídeo composto por um açúcar (pentose) e uma base nitrogenada.

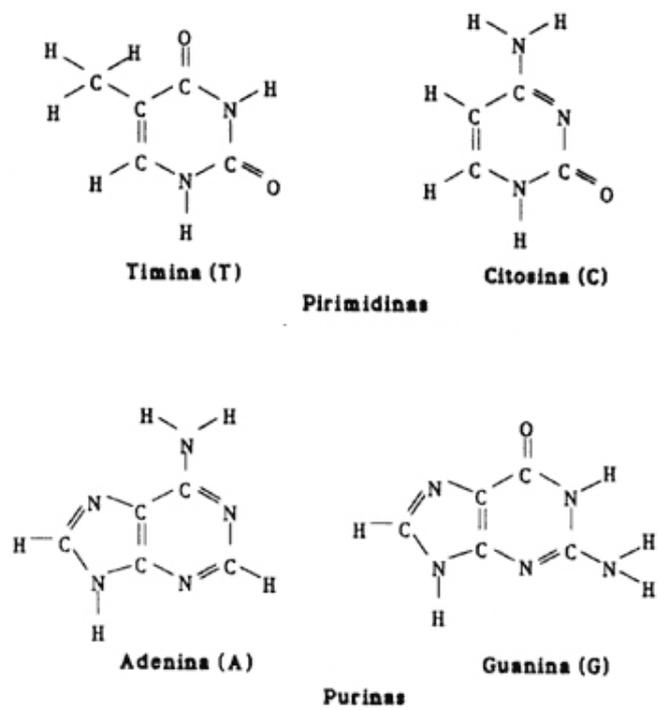


Figura 1.2: Bases nitrogenas do DNA.

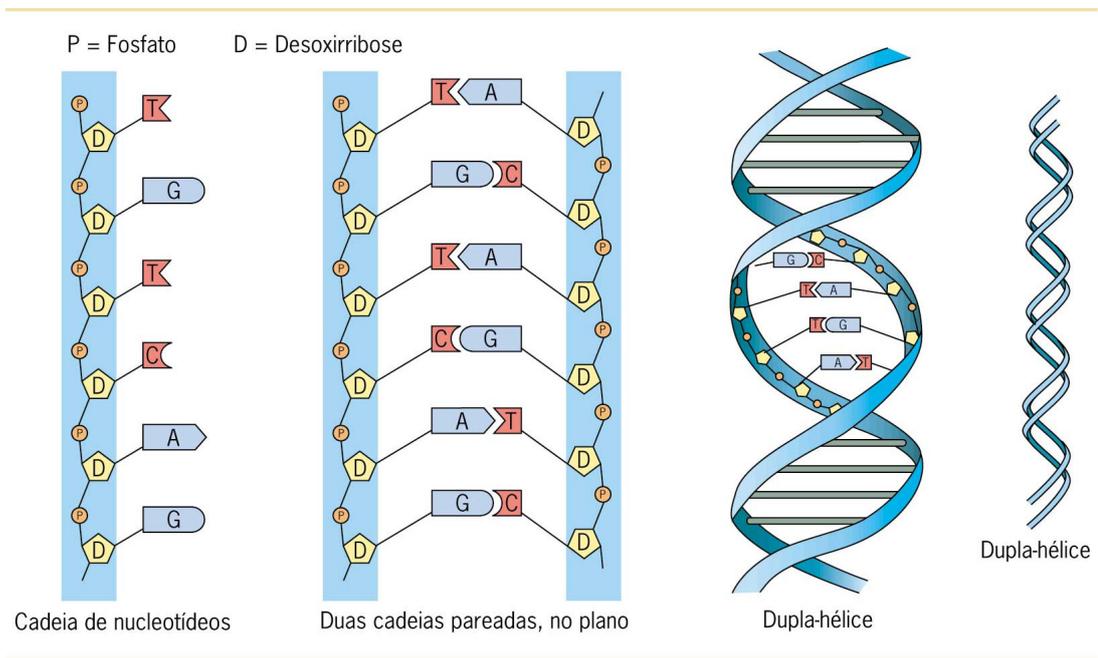


Figura 1.3: Esquema da estrutura do DNA.

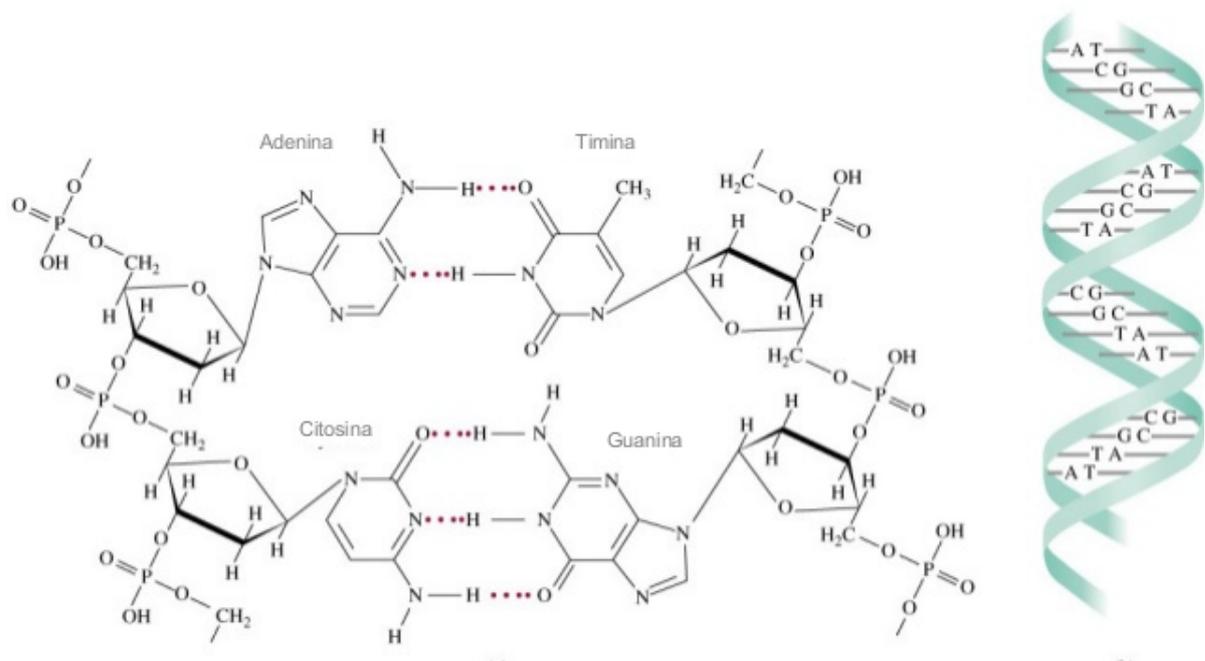


Figura 1.4: Pares de bases nitrogenadas (adenina - timina, citosina - guanina) ligados às pentoses e aos grupos fosfatos.

A potencial utilização de moléculas orgânicas em nanotecnologia vem fortemente motivando o estudo visando a compreensão e a caracterização de suas propriedades eletrônicas. Do ponto de vista bioquímico, uma das principais motivações para se entender o transporte elétrico que ocorre nas cadeias de moléculas do DNA é a suposição da intensa e significativa relação desse transporte com os processos de danos causados por radiações que podem desencadear mutações e alguns tipos de câncer [13]. Já do ponto de vista da física e da engenharia, a motivação se concentra no desenvolvimento de marcadores biológicos compostos pela associação do DNA e nanoaglomerados metálicos e também na promissora capacidade de tais moléculas servirem como fios moleculares e, assim, possibilitarem a construção de circuitos nanoeletrônicos.

A ideia do uso das cadeias das moléculas do DNA como nanodispositivos se deve às características como a alta seletividade dos pares de base que compõem as hélices, já que tal seletividade facilita e proporciona a criação de circuitos elaborados e bem específicos. No entanto, a própria complexidade dos sistemas biológicos e a dificuldade na determinação e no controle do ambiente no qual está inserido a molécula são fatores que dificultam a caracterização do transporte elétrico.

Tais complexidades chegaram inclusive a gerar discrepâncias entre estudos que buscavam verificar se o DNA, em condições normais, se comporta como condutor [14], semicondutor [16] ou isolante. No entanto, medidas mais precisas de resistividade indicaram e confirmaram que a molécula de DNA se comporta como um material isolante [15]. Tais medidas também buscaram escalarecer o motivo pelo qual pesquisas anteriores apresentaram como resultado uma alta condutividade para a molécula biológica [17]. Para isso, foi analisado o efeito do bombardeamento de elétrons de baixa energia e, como resultado, foi confirmado que tais partículas afetam drasticamente as medidas de resistividade do DNA, causando, inclusive, danos consideráveis ao tecido biológico. Dessa forma, uma vez que os trabalhos que indicavam alta condutividade utilizavam como técnica para formação de imagem o uso de microscópios eletrônicos cujo funcionamento baseia-se exatamente em emissão de feixes de elétrons de baixa energia, foi possível esclarecer o motivo pelo qual foram encontrados altos valores de condutividade. Com isso, foi possível confirmar e reforçar a previsão do comportamento isolante do DNA.

Além da discussão acerca do quão condutor é o DNA, há ainda a questão à respeito da forma como ocorre o transporte de cargas nessas moléculas. Na ausência de soluções salinas, e considerando as condições mais favoráveis para o desenvolvimento de aparatos nanotecnológicos, o mecanismo mais proposto para explicar o transporte de carga no DNA é o movimento de pequenos polarons [18]. Tal proposta baseia-se na sugestão de que um elétron ou um buraco adicionado ao sistema pode distorcer a estrutura da molécula e formar uma quase partícula, os polarons, que consistem no elétron (ou no buraco) juntamente como a nuvem de polarização proveniente do deslocamento dos íons da estrutura. O transporte de carga seria dado, então, pelo movimento dessas quase

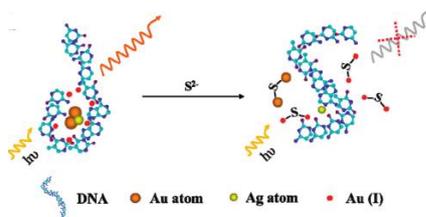


Figura 1.5: Uso de nanoaglomerados de prata para detectar íons sulfitos. Inicialmente pode ser vista a emissão de radiação do complexo DNA: Au_2Au . Posteriormente, após interação entre íon S^{-2} e o nanoaglomerado metálico, ocorre supressão da emissão de radiação. Figura adaptada da Ref.[5].

partículas.

Atualmente existe um consenso na comunidade científica de que o DNA em sua forma natural não é um bom condutor. Foi proposta uma série de modificações nesta molécula com o objetivo de torná-la um condutor, sendo uma delas a inserção de átomos metálicos entre os pares de base, gerando assim o m-DNA. Estudos teóricos [19] mostram que o gap de energia destes materiais podem ser diminuídos dependendo do metal inserido, bem como da sua posição na hélice. No entanto, pode-se esperar que essa possível condução seja mais difícil de se obter experimentalmente devido à existência de defeitos e desordens do sistema.

Apesar da utilização das propriedades eletrônicas do DNA em nanotecnologia ainda estar distante de se tornar realidade, o uso do DNA para estabilizar e modificar as propriedades ópticas de nanoaglomerados metálicos é uma prática bem sucedida desde 2004.

Complexos fluorescentes de DNA, Ag e Au são altamente dependentes da sequência de DNA e a fotoluminescência pode ser no visível ou no infravermelho. A mudança das frequências da emissão pode ser ajustada modificando-se partes do DNA [20]. A formação dos nanoaglomerados de prata no DNA de dupla hélice pode identificar uma única mutação. Isto é útil para identificar defeitos de “casamento” entre os pares de base.

Outras aplicações interessantes dos complexos DNA-metal são suas utilizações como detectores de moléculas ou íons específicos. Recentemente foi publicado um trabalho experimental sugerindo a utilização de complexos de DNA/ Ag para detectar explosivos nitrocromáticos e RDX (hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina) [21].

Os complexos estudados nesta dissertação, DNA: $Ag-Au$, também são utilizados como detectores de íons sulfitos. Neste caso, a interação do complexo com os sulfitos extingue a fluorescência (ver figura 1.5). Esse é um método simples e barato de identificação desse íon em rios e mares, que é um dos índices para medidas de poluição ambiental (excesso de S^{-2} produz chuvas ácidas, o que tem grande impacto ambiental). No entanto, não foram encontrados trabalhos teóricos que descrevam a interação de aglomerados mistos com DNA.

O presente trabalho busca então, por meio da Teoria do Funcional de Densidade

(DFT), apresentar um estudo qualitativo e semi quantitativo de tais nanoaglomerados, considerando as estruturas energeticamente mais estáveis, e levando em consideração os locais mais prováveis de ocorrerem as ligações entre metal e DNA. Os espectros de absorção, por fornecerem informações e esclarecimentos mesmo que de forma parcial e limitada acerca do complicado mecanismo de fluorescência dos complexos DNA:*Ag-Au*, constituem objeto principal de estudo deste trabalho.

No capítulo 2, é apresentado o fundamento e a metodologia computacional utilizada na realização dos cálculos das estruturas e de suas propriedades. Em seguida, é discutido o formalismo que fundamenta o modelo físico empregado para descrever as propriedades ópticas estudadas. Nos dois últimos capítulos são abordados, respectivamente, os resultados obtidos e as conclusões do estudo realizado.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Sistemas Multieletrônicos: O Problema de Muitos Corpos

Sabe-se que as propriedades de um sistema quântico qualquer podem ser obtidas por meio da solução da equação de Schrödinger para o movimento dos elétrons e dos núcleos. Para o problema de muitos corpos, no entanto, devido à inexistência de uma resposta analítica exata, aproximações tornam-se necessárias para a obtenção dos resultados desejados.

Para um sistema de N elétrons e M núcleos, a equação de Schrödinger independente do tempo, não relativística, é dada por:

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_n\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano que descreve o sistema, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ correspondem, respectivamente, ao conjunto das N coordenadas eletrônicas e das M coordenadas nucleares, ϵ_n são os autovalores de energia e Ψ_n as funções de onda correspondentes.

Considerando que muitas propriedades não dependem explicitamente do tempo, não há perda de generalidade em se utilizar o tratamento acima.

Em unidades atômicas, ou seja, convencionando-se que a massa e a carga dos elétrons, bem como a constante de Planck, possuem valores unitários, o hamiltoniano não-relativístico pode ser escrito como a soma das energias cinéticas e das interações coulombianas, isto é [22]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde i e j correspondem aos elétrons, A e B denotam os núcleos e Z representa os números atômicos.

Os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, os terceiro e quarto termos equivalem à energia potencial de repulsão eletrônica e à energia de repulsão nuclear, respectivamente, e o último membro é a energia potencial de atração entre elétrons e núcleos.

De forma compacta:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}. \quad (2.3)$$

Como trata-se de um problema envolvendo muitos corpos, obter a solução analítica exata torna-se inviável, o que gera a necessidade da utilização de aproximações que possibilitem a análise do sistema físico de interesse. Partindo do fato da massa dos núcleos ser muito maior do que a massa dos elétrons, é tomada como ponto de partida a aproximação de Born-Oppenheimer, que será discutida a seguir.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [23], uma das teorias que possibilitam a aplicação da mecânica quântica a moléculas e sólidos, de forma geral é tomada como uma formulação que tem como base o princípio de que, em comparação aos elétrons, os núcleos movem-se tão lentamente que podem ser considerados fixos. Dessa forma, a energia cinética nuclear é desprezível na equação (2.2), o termo referente à repulsão núcleo-núcleo torna-se uma constante e o hamiltoniano, agora de núcleos fixos, pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{fixo} &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \\ &= \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde \hat{H}_{ele} corresponde ao hamiltoniano eletrônico dado por:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}. \quad (2.5)$$

O fato de \hat{H}_{ele} comutar com as coordenadas nucleares, isto é, $[\hat{H}_{ele}, \mathbf{R}] = 0$, e, conseqüentemente, existir autofunções simultâneas para \hat{H}_{ele} e \mathbf{R} , faz com que a equação de Schrödinger possa ser escrita como:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon_n^{ele}(\mathbf{R}) \Psi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.6)$$

com a autofunção eletrônica $\Psi_n^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e a correspondente autoenergia $\epsilon_n^{ele}(\mathbf{R})$ dependentes parametricamente das coordenadas nucleares. Assim, o autovalor do hamiltoniano de núcleos fixos passa a ser:

$$E_n^{fixo}(\mathbf{R}) = \epsilon_{ele}(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \quad (2.7)$$

sendo $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$ um termo constante.

A autofunção total pode então ser expandida utilizando, para isso, o conjunto completo de funções $\Psi^{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, ou seja:

$$\Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \Psi_m^{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.8)$$

onde os $\phi_m(\mathbf{R})$ correspondem aos coeficientes de expansão.

Considerar os núcleos fixos é um argumento bastante razoável e até mesmo intuitivo, uma vez que a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons. No entanto, a dedução matemática da aproximação de BO mostra que, rigorosamente, o ponto principal de tal aproximação consiste, de forma mais precisa, na possibilidade de separar os movimentos dos elétrons e dos núcleos. Sendo assim, a expansão acima pode ser substituída no problema inicial $\hat{H}_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ de forma que, utilizando as equações 2.6 e 2.7:

$$\sum_m \left[- \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_m^{fixo}(\mathbf{R}) \right] \phi_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{tot} \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

onde, no hamiltoniano total, foi considerada a energia cinética nuclear, o que evidencia o real ponto chave da aproximação.

Após resolver o laplaciano, multiplicar por Ψ_m^* , usar a ortonormalidade das funções de onda e integrar sobre as coordenadas eletrônicas \mathbf{r} , resta a seguinte equação para ϕ :

$$- \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_n(\mathbf{R}) + E_n^{fixo}(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}), \quad (2.10)$$

onde foram definidos os coeficientes C_{nm} como:

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \equiv \sum_A \frac{1}{M_A} \int \left(\Psi_n^* \nabla_A \Psi_m \cdot \nabla_A + \frac{1}{2} \Psi_n^* \nabla_A^2 \Psi_m \right) d^3r. \quad (2.11)$$

A aproximação de BO consiste em assumir os coeficientes C_{nm} desprezíveis, de forma

que possa ser obtida uma equação de Schrödinger para ϕ com $\epsilon_n^{fixo}(\mathbf{R})$, o autovalor do hamiltoniano de núcleos fixos, atuando como um potencial efetivo cujo autovalor coincida exatamente com E_{tot} , a energia total do problema inicial. Tal condição leva a:

$$\hat{H}_{nuc}\phi_n(\mathbf{R}) = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_n(\mathbf{R}) + E_n^{fixo}(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \phi_n(\mathbf{R}). \quad (2.12)$$

Uma vez que, por construção, C_{nm} é o termo que representa o acoplamento de diferentes estados eletrônicos, desprezá-lo equivale a impor um desacoplamento. Com isso, fica claro que a aproximação de BO, muito mais do que basear-se no fato dos núcleos serem mais massivos que os elétrons, fundamenta-se e tem como ponto principal a possibilidade de haver um fraco acoplamento entre os estados eletrônicos.

Tal aproximação, ao possibilitar a separação entre os hamiltonianos eletrônico e nuclear, faz com que o problema inicial seja equivalente a resolver o problema eletrônico para uma dada distribuição fixa de núcleos, que passa a atuar como um potencial externo para os elétrons. Logo, o hamiltoniano eletrônico pode ser generalizado como:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.13)$$

onde \hat{V}_{ext} é um operador que representa qualquer potencial escalar.

Com isso, a aproximação de BO resulta na resolução de um problema autoconsistente onde primeiramente resolve-se o problema eletrônico para uma dada distribuição nuclear inicial. Os autovalores encontrados são então usados como potencial efetivo para o problema nuclear, obtendo com isso novas distribuições nucleares. Um critério conveniente de convergência é então o parâmetro que determina o reinício do ciclo até que uma distribuição final adequada seja atingida.

Uma vez obtido o hamiltoniano, parte-se para a busca, inicialmente por meio da resolução da equação de Schrödinger, da função de onda que representa o sistema. No entanto, mesmo utilizando a aproximação descrita acima, o complicado termo de energia potencial proveniente da repulsão entre elétrons ainda faz com que o problema seja muito complexo e soluções analíticas continuam não podendo ser obtidas. Porém, existem algumas técnicas computacionais que fornecem soluções numéricas bastante eficientes que permitem uma boa descrição do sistema. Para o caso do tratamento de sistemas moleculares, a teoria quântica mais utilizada é a do orbital molecular. Nela, os elétrons são descritos por funções de onda, os chamados orbitais, sendo que cada função pode descrever até duas partículas e o conjunto delas forma a função de onda total. Dessa forma, a descrição dos elétrons é feita por toda a molécula, buscando-se o orbital molecular.

Assumindo que cada elétron move-se de forma independente em um potencial efetivo que inclui o efeito dos demais elétrons (método de Hartree-Fock, que será descrito a

serguir), é feita a busca dos orbitais moleculares. A procura da solução para uma equação de N elétrons divide-se então na busca de um conjunto de soluções para N equações de apenas um elétron, o que torna a obtenção dos orbitais moleculares um formalismo baseado em partículas independentes.

A seguir, serão discutidos dois métodos de aproximação em busca da função de onda visando a descrição de sistemas quânticos de muitos elétrons.

2.3 Métodos de Hartree e Hartree-Fock

Utilizando o formalismo de partícula independente, a primeira tentativa de aproximação foi feita por Hartree [22] ao supor a função de onda total constituída pelo produto das funções de onda de cada elétron do sistema, o chamado *produto de Hartree*:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_{n-1} \psi_n, \quad (2.14)$$

onde cada ψ_i é um orbital eletrônico.

Considerando que cada um dos N elétrons dos sistema está submetido a um campo médio de $N - 1$ elétrons, o movimento de cada partícula passa a ser governado pela equação de Schrödinger de apenas uma partícula. O potencial médio para cada elétron é conhecido como *potencial de Hartree* e é dado por:

$$V_H^i = \sum_{i \neq j} \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r', \quad (2.15)$$

onde \mathbf{r}' corresponde à coordenada espacial da distribuição de carga.

Contudo, a construção da função de onda total e a completa descrição dos estados eletrônicos deve satisfazer e respeitar o postulado da simetrização que, para o caso de férmions, afirma que a função de onda deve ser antissimétrica por uma troca de índices nas partículas. O produto de Hartree, porém, não assegura a indistinguibilidade das partículas, uma vez que considera cada elétron ocupando um orbital específico, ou seja, com probabilidades independentes de serem encontrados em pontos particulares do espaço. Assim, por não considerar os efeitos de troca e correlação, a abordagem de Hartree torna-se insuficiente para descrever o sistema.

Uma forma mais adequada para obter a função de onda total, respeitando o princípio de exclusão de Pauli, é utilizar o método de Hartree-Fock [24]. Nessa aproximação, a função de onda antissimetrizada é descrita por um determinante, conhecido como *determinante de Slater*, que, para uma sistema de N elétrons, é dado por:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.16)$$

A dependência com as coordenadas de spin é introduzida convencionando-se $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$, onde \mathbf{r} é a coordenada espacial e σ corresponde à coordenada de spin (up ou down). Assim, os $\phi_i(\mathbf{x}_j)$ no determinante 2.16 são “spin-orbitais” formados pelo produto de $\psi_i^\sigma(\mathbf{r}_j)$, uma função da posição, e $\alpha_i(\sigma_j)$, uma função da variável de spin. Os spin-orbitais formam um conjunto ortonormal:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}, \quad (2.17)$$

e $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização.

Aplicando-se o princípio variacional (ver apêndice), a energia total $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ é minimizada variando-se os orbitais ϕ_i sob a restrição de que seja mantida a ortonormalidade entre eles. As funções spin-orbitais são então as soluções do conjunto de N equações que constituem a *equação de Fock*:

$$f_a |\phi_a\rangle = \varepsilon_a |\phi_a\rangle, \quad (2.18)$$

onde f_a , o *operador de Fock*, representa o hamiltoniano efetivo para um elétron independente, e é composto pelo operador energia cinética do elétron:

$$\langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = T = \sum_{i,\sigma} \int \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) d^3r; \quad (2.19)$$

pela atração nuclear sobre ele, ou seja, o potencial externo:

$$V_{ext} = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.20)$$

onde $n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2$ é a densidade eletrônica; pelo potencial de troca responsável por manter afastados elétrons de mesmo spin, efeito este de origem quântica decorrente da antissimetização da função de onda e tratado de forma exata no formalismo de Hartree-Fock:

$$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \iint \frac{\psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_j^\sigma(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'; \quad (2.21)$$

e por mais um termo que representa a energia eletrostática dos elétrons e que também aparecia na aproximação de Hartree:

$$V_H = \frac{1}{2} \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.22)$$

O potencial coulombiano exato visto por um elétron varia quando os outros se movem. No entanto, o termo de natureza coulombiana V_H considera apenas uma interação média. Assim, o método não abrange todos os efeitos de correlação e de troca eletrônica, o que constitui um erro na aproximação de Hartree-Fock.

Para uma exata e completa descrição do sistema físico, incluindo efeitos de correlação, é preciso considerar uma combinação linear de funções constituindo uma base completa para a obtenção da função de onda total. Ou seja:

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c,r<s<t} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.23)$$

onde $|\Psi_0\rangle$ é o determinante de Slater correspondente ao estado fundamental e construído a partir do conjunto de estados de um elétron, de acordo com a aproximação de Hartree-Fock. Os demais determinantes, $|\Psi_a^r\rangle$, $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ etc, são estados excitados em que um ou mais orbitais ocupados (a, b, c, \dots) são substituídos por orbitais desocupados (r, s, t, \dots).

A diferença entre a energia total exata, supostamente possível de ser obtida através do método variacional, e a energia total obtida pela aproximação de Hartree-Fock corresponde à energia de correlação. A definição de cada $|\Psi_i\rangle$ a partir da especificação de uma configuração de spin-orbitais é o procedimento conhecido como *interação de configuração*, no qual o problema de muitos corpos é resolvido truncando-se 2.23 em algum termo. Dada a dificuldade tanto analítica quanto computacional para se tratar o problema, bem como o truncamento da série, outras aproximações tornam-se novamente necessárias.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Os métodos discutidos acima, embora apresentem aproximações que facilitam o estudo de sistemas de muitos corpos, ainda se mostram ineficazes, uma vez que a resolução tanto analítica quanto computacional da equação (2.6) ainda é bastante complicada.

Uma proposta alternativa para o tratamento de sistemas multieletrônicos foi feita por Hohenberg e Kohn, em 1964 [25], a chamada Teoria do Funcional da Densidade ou, de forma sucinta, DFT (do inglês, Density Functional Theory). O objetivo era, ainda dentro do formalismo de partícula independente, incluir, de forma exata, os efeitos de troca e correlação.

Até então, a função de onda total, $\Psi(\mathbf{r})$, era o objeto matemático fundamental para a obtenção das informações desejadas. A ideia de Hohenberg e Kohn, no entanto, era a de substituir $\Psi(\mathbf{r})$ pela densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, como variável do problema. Dessa forma,

as propriedades do sistema passariam a ser escritas como funcionais de $n(\mathbf{r})$.

A vantagem de tal procedimento é a redução do número de variáveis, uma vez que a função de onda depende de $3N$ coordenadas espaciais, enquanto a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ depende apenas de 3 coordenadas¹.

Dado um sistema em um determinado estado quântico e constituído por N elétrons, o operador densidade eletrônica $\hat{n}(\mathbf{r})$ é definido como:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) \equiv \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (2.24)$$

A densidade eletrônica é então o valor esperado deste operador. Em termos da função de onda²:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \\ &= N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N. \end{aligned} \quad (2.25)$$

A integral sobre todo o volume, com as funções de onda normalizadas, fornece exatamente o número total de partículas, ou seja:

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.26)$$

Um operador de uma variável que atue nas coordenadas eletrônicas pode então ser escrito como um funcional da densidade eletrônica. Sendo esse operador genericamente dado por:

$$\hat{O} = \sum_i \hat{O}(\mathbf{r}_i), \quad (2.27)$$

seu valor esperado pode ser escrito convenientemente em termos da função de onda como:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int O(\mathbf{r}_1) \left[N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \right] d^3r_1. \quad (2.28)$$

O colchete acima é exatamente a densidade eletrônica avaliada em r_1 .

Todo o formalismo de Hohenberg e Kohn fundamenta-se em dois teoremas, que serão apresentados a seguir. Posteriormente será discutido o formalismo de Kohn e Sham, no qual foi proposto um método autoconsistente para solucionar o problema eletrônico por

¹Omitindo, sem perda de generalidade, as coordenadas de spin.

²Omitindo novamente as coordenadas de spin, também sem perda de generalidade.

meio do mapeamento do sistema interagente em um sistema auxiliar não interagente, mantendo a densidade eletrônica como variável do problema.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Basicamente, os teoremas postulam que $n_0(\mathbf{r})$, a densidade eletrônica do estado fundamental, pode substituir a função de onda na obtenção dos observáveis, com os valores esperados deste estado do sistema escritos como funcionais de $n_0(\mathbf{r})$.

Considerando um sistema de partículas interagentes, o primeiro teorema afirma que a cada potencial externo atuante corresponde apenas uma densidade eletrônica, permitindo, formalmente, considerar a energia como funcional de $n(\mathbf{r})$, isto é, $E[n]$. Já o segundo teorema estabelece um princípio variacional associado a $E[n]$, afirmando que o mínimo global desse funcional por variações δn corresponde à energia do estado fundamental. A densidade do estado fundamental é a que minimiza $E[n]$.

Teorema 2.1. *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ que atua sobre um sistema de N elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental, a menos de uma constante aditiva.*

A prova é feita pelo método de redução ao absurdo.

Demonstração. Sejam $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ dois potenciais externos distintos, ou seja, diferindo por mais do que uma constante aditiva, que fornecem a mesma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Associados a eles estão os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' e as funções de onda normalizadas e distintas Ψ e Ψ' .

Tomando Ψ_0 , \hat{H} e E_0 grandezas correspondentes a um estado fundamental não-degenerado³, e o mesmo valendo para Ψ'_0 , \hat{H}' , E'_0 , com a garantia do princípio variacional de que a energia mínima é fornecida somente pelo estado fundamental, pode ser escrito que:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \quad (2.29)$$

e

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle = E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle. \quad (2.30)$$

Somando e subtraindo \hat{H}' de 2.29 e \hat{H} de 2.30:

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.31)$$

³Para o caso degenerado, outras funções do estado fundamental fornecem a mesma densidade, e assim não existe somente um funcional $\Psi[n]$. Contudo, por definição, o funcional $E[n]$, além de existir, pode ser minimizado pela densidade do estado fundamental.

e

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.32)$$

Como os hamiltonianos diferem apenas nos potenciais:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.33)$$

e

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.34)$$

Como o valor esperado para o potencial é dado por:

$$\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r, \quad (2.35)$$

resta que:

$$E_0 < E'_0 + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.36)$$

e

$$E'_0 < E_0 + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.37)$$

Somando as equações 2.37 e 2.36, é obtido como resultado:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0, \quad (2.38)$$

o que constitui uma inconsistência matemática.

Conclui-se imediatamente disso a impossibilidade de dois potenciais externos diferentes gerarem a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental. \square

Assim, o potencial externo é um funcional único da densidade, e a partir de $n_0(\mathbf{r})$, a densidade do estado fundamental, podem ser determinadas as propriedades desse estado do sistema.

O primeiro teorema permite escrever a energia como um funcional da densidade:

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + V_{ext}[n], \quad (2.39)$$

que pode ser convenientemente dividida em dois termos. Um deles, é a energia potencial proveniente da atração elétron-núcleo, $V_{ext} = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, o potencial externo, que depende do sistema em questão. O outro, conhecido como *funcional de Hohenberg-Kohn*, $F_{HK}[n]$, é constituído pela soma da energia cinética eletrônica e do potencial de repulsão elétron-elétron. Tal funcional independe do número N de partículas, das coordenadas R_A dos núcleos e dos números atômicos Z_A e, portanto, é válido universalmente para sistemas coulombianos. Dessa forma, o funcional energia pode ser reescrito como:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.40)$$

onde :

$$F_{HK}[n] = T[n] + V_{ee}[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.41)$$

sendo Ψ a função de onda do estado fundamental.

A densidade eletrônica do estado fundamental contém informações suficientes que garantem a obtenção do potencial externo, bem como as demais propriedades físicas de interesse neste estado do sistema. Por meio do segundo teorema, é possível estabelecer um princípio variacional para o funcional de energia que garante que a densidade que o minimiza é exatamente a densidade do estado fundamental.

Teorema 2.2. *A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para uma densidade $n(\mathbf{r})$ exata sujeita à condição $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$.*

Demonstração. Seja \hat{H} um hamiltoniano de um sistema qualquer cuja função de onda e densidade eletrônica correspondem a Ψ e $n(\mathbf{r})$, respectivamente. De acordo com o primeiro teorema, qualquer observável pode ser escrito como um funcional único da densidade. Assim, a energia para esse estado qualquer pode ser dada por:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}[n] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Para o estado fundamental a expressão correspondente é:

$$E_0[n] = F_{HK}[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.43)$$

Assumindo que tanto n_0 quanto as demais densidades n são determinados pelo potencial externo, o princípio variacional pode ser aplicado de forma conveniente com E escrito como funcional da função de onda:

$$\begin{aligned} E[\Psi_0] &\leq E[\Psi] \\ \langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle &\leq \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ F_{HK}[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle &\leq F_{HK}[n] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E[n_0] \leq E[n]. \quad (2.44)$$

A minimização da energia em função da densidade fornece, assim, a energia do estado fundamental.

Conclui-se disso que o funcional de energia é mínimo somente se a densidade tentativa for exatamente a densidade do estado fundamental. \square

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

- A função de onda do estado fundamental não-degenerado de um sistema é um funcional único da densidade $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi[n_0(\mathbf{r})]. \quad (2.45)$$

- Como consequência, o valor esperado de qualquer observável \hat{O} do estado fundamental é também um funcional de $n_0(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{O}_0 = \mathcal{O}[n_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{O} | \Psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle. \quad (2.46)$$

- A energia do estado fundamental é um dos observáveis mais importantes do sistema, é dada por:

$$E_0 = E[n_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{H}_0 | \Psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle, \quad (2.47)$$

e possui a propriedade variacional:

$$E[n_0(\mathbf{r})] \leq E[n'(\mathbf{r})], \quad (2.48)$$

onde $n'(\mathbf{r})$ é alguma densidade diferente da densidade $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental.

2.4.2 Formalismo de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn embora possibilitem, por meio do postulado da existência de uma densidade do estado fundamental, a obtenção da energia E_0 e das demais propriedades desse estado do sistema, não fornecem informações acerca da construção do funcional energia total.

O problema está contido no desconhecimento de uma forma exata para o funcional de Hohenberg-Kohn, equação 2.41. Uma proposta de construção começa escrevendo-se explicitamente a parte clássica da interação elétron-elétron V_{ee} , denominada *energia de Hartree*, $J[n]$. Assim,

$$V_{ee} = J[n] + E_{ncl}[n], \quad (2.49)$$

onde:

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.50)$$

O termo $E_{ncl}[n]$ contém os efeitos de auto-interação, de troca e de correlação eletrônica. Ou seja, corresponde à parte não clássica de V_{ee} .

Se fossem conhecidas as formas explícitas dos funcionais energia cinética $T[n]$ e da parte não clássica $E_{ncl}[n]$, o formalismo DFT poderia, em princípio, ser aplicado de forma exata, sem aproximações. No entanto, este ainda é um problema em aberto e constitui o maior desafio dessa teoria.

Em 1965, Kohn e Sham [26] propuseram um método que estabelece aproximações para $T[n]$ e $E_{ncl}[n]$, os funcionais desconhecidos. A abordagem consiste na introdução de um sistema de N elétrons não-interagentes submetidos a um potencial médio efetivo V_s e com densidade eletrônica igual à do sistema real interagente. Ou seja, cada elétron é considerado uma partícula independente submetida a um potencial gerado pelo núcleo e pelos demais elétrons. O índice s utilizado provém do termo “*single particle*”.

O hamiltoniano do sistema não-interagente considerado consiste em uma soma de N termos dada por:

$$\hat{H}_s = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_s(\mathbf{r}_i), \quad (2.51)$$

que, para somente um elétron, é igual a:

$$\hat{h}_s = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}). \quad (2.52)$$

Os *orbitais de Kohn-Sham* (ψ_i 's) são obtidos por meio da equação de autovalores:

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.53)$$

A densidade eletrônica do sistema fictício é dada por:

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.54)$$

e é igual à densidade eletrônica do sistema real interagente.

A relação de energia cinética para o hamiltoniano do sistema fictício é escrita da forma usual:

$$T_s[n] = - \int \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.55)$$

Embora o sistema não-interagente e o sistema real possuam a mesma densidade eletrônica, a energia cinética associada a cada um deles é diferente. Diante desse fato, Kohn

e Sham propuseram a seguinte separação para o funcional de Hohenberg-Kohn:

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n], \quad (2.56)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética do sistema não-interagente, dada pela equação 2.55, $J[n]$ é a energia de Hartree, dada por 2.50 e $E_{xc}[n]$ é a *energia de troca e correlação* e corresponde ao termo que contém toda a parte desconhecida que não possui uma forma funcional explícita. $E_{xc}[n]$ é constituído, portanto, pela diferença entre a energia cinética do sistema real, $T[n]$, e a energia cinética do sistema fictício, $T_s[n]$, mais a parte não-clássica proveniente dos efeitos correção de auto-interação, de troca e de correlação. Ou seja:

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - J[n]) = T'[n] + E_{ncl}. \quad (2.57)$$

Com isso, o funcional energia do sistema real interagente pode ser expresso por:

$$E[n] = T_s[n] + J[n] + V_{ne}[n] + E_{xc}[n], \quad (2.58)$$

ou:

$$E[n] = - \int \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (2.59)$$

A energia do estado fundamental é então determinada por meio do princípio variacional, no qual o funcional $E[n]$ é minimizado sujeito à restrição $\int n(\mathbf{r}) d^3r = N$. O procedimento é realizado através dos multiplicadores de Lagrange, ϵ , conforme abaixo.

Dada a expressão:

$$L[n] = E[n] - \epsilon \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right), \quad (2.60)$$

o princípio variacional $\delta L = 0$ pode ser aplicado, resultando em:

$$\delta \left[E[n] - \epsilon \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0. \quad (2.61)$$

A diferenciação do funcional $T_s[n]$ é feita com o auxílio da regra da cadeia:

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n} = \frac{\delta T[n]}{\delta \psi_i^*} \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n} = -\frac{1}{\psi_i} \nabla^2 \psi_i. \quad (2.62)$$

Como resultado, é obtida a chamada *equação de Kohn-Sham*:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

na qual o multiplicador de Lagrange ϵ_i é associado a cada orbital ψ_i introduzido na representação da densidade eletrônica, equação 2.54.

Para cada elétron do sistema tomado como partícula independente tem-se uma relação do tipo acima, onde os orbitais de Kohn-Sham, ou seja, as funções ψ_i , não possuem significado físico. A conexão com o sistema real é dada pela densidade eletrônica, uma vez que é igual à do sistema interagente.

Partindo-se de uma densidade inicial é obtido o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é posteriormente diagonalizado. Com os autovalores e autovetores, é possível obter uma nova densidade eletrônica e o processo continua até que os critérios de convergência sejam atingidos. Assim, a equação de Kohn-Sham é resolvida de forma autoconsistente.

2.5 O Funcional de Troca-Correlação

Uma vez que não é conhecida uma forma exata para o funcional de troca e correlação é necessário estabelecer aproximações para esse termo.

Na chamada *aproximação da densidade local*, LDA (do inglês, Local Density Approximation), assume-se que a energia de troca-correlação por elétron em um ponto \mathbf{r} , $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$, é igual à energia de troca-correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons que possui a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ em \mathbf{r} :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.63)$$

Em princípio, tal aproximação despreza correções relativas à não homogeneidade e, assim, é adequada para sistemas cuja densidade varia lentamente.

Da equação acima, pode ser definida a seguinte relação:

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \frac{d}{dn} (\epsilon_{xc}(n)n(\mathbf{r})) \equiv \mu_{xc}(n(\mathbf{r})), \quad (2.64)$$

que, ao ser utilizada na equação de Kohn-Sham, retorna:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.65)$$

Cálculos de Monte-Carlo [27] em um volume finito com condições periódicas de contorno, com uma posterior extrapolação para um volume infinito, é o meio pelo qual pode ser obtida a energia de troca-correlação por elétron.

Através da manipulação da equação 2.65, seguida de uma substituição na equação 2.59, é obtida a energia total eletrônica:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int n(\mathbf{r})[\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))]d\mathbf{r}. \quad (2.66)$$

Uma outra aproximação muito utilizada, conhecida como *aproximação do gradiente localizado*, GGA (do inglês, Generalized Gradient Approximation), consiste em uma melhoria da LDA, uma vez que considera uma função dependente não apenas da densidade local, mas também de seu gradiente:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.67)$$

A escolha da função $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ se dá através da análise do comportamento da energia de troca-correlação para casos particulares. Uma das construções mais utilizadas é a parametrização estabelecida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [28].

2.6 Interações de van der Waals

As interações de van der Waals, forças de atração existentes entre quaisquer tipos de moléculas, constituem uma propriedade geral da matéria e configuram-se como o fundamento que levou ao estabelecimento da equação de estado para líquidos e gases que rendeu, em 1910, o prêmio Nobel a Johannes Diderik van de Waals.

A equação, que é dada por:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (2.68)$$

foi obtida a partir de dados experimentais, sendo as constantes a e b parâmetros que variam conforme o sistema. A energia cinética das moléculas é afetada pela existência de forças atrativas entre elas, e o termo a/v^2 é o responsável pela correção junto à pressão do sistema, uma vez que o parâmetro a está relacionado à interação intermolecular. Tal termo é proporcional a $1/r^6$, onde r é a separação médias entre as moléculas do gás [29]. Já a constante b relaciona-se com o volume molecular, indicando que as moléculas do gás não ocupam o volume total disponível, mas sim um volume efetivo $(v - b)$.

Posteriormente, muitas outras contribuições foram dadas ao entendimento dessas interações, também conhecidas como forças de dispersão. Em 1920, Peter Debye publicou um estudo sobre a interação entre dipolos permanentes e dipolos induzidos, seguido por Willem Hendrik Keesom que, em 1921, descreveu matematicamente os dipolos permanentes. Tais considerações, no entanto, não são capazes de explicar a presença de forças atrativas até mesmo em átomos neutros e sem dipolo permanente. Foi Fritz London que, em 1930, ao estabelecer conexões com processos de dispersão óptica, foi capaz de descrever a natureza dessas forças. Um dos resultados obtidos por ele é que a energia de interação é dada por $-C_6/r^6$, onde C_6 é uma constante que depende dos potenciais de ionização e da polarizabilidade do átomo ou da molécula em questão.

Na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), as aproximações LDA ou GGA para o funcional de troca e correlação têm apresentado resultados bastante satisfatórios na

descrição ds principais tipos de ligações químicas [29]. Porém, o curto alcance do funcional de correlação de tais aproximações faz com que nenhuma das duas seja eficiente para descrever as forças de vdW. Mais especificamente, no caso da aproximação LDA, é exigida que haja uma sobreposição das densidades atômicas. Assim, considerando o caso de dois átomos neutos suficientemente afastados de forma a não ocorrer sobreposição das densidades eletrônicas, a aproximação LDA não é adequada para descrever o sistema. Porém, nesse tipo de situação, as excitações de dipolo flutuante nos dois átomos podem levar ao estabelecimento de uma ligação molecular, sendo então importantes as interações de vdW. No caso da aproximação GGA, somente a densidade na vizinhança imediata a \mathbf{r} é levada em consideração, de modo que, para $n(\mathbf{r})$ igual a zero, é nula a energia de correlação. Assim, o longo alcance das forças de vdW também não podem ser descritas pela aproximação GGA.

No contexto da DFT, as interações de van der Waals, problema de origem puramente quântica, são comumente interpretadas como efeitos de correlação não local no sistema, e, para serem levadas em consideração, correções precisam ser inseridas de maneira que o método *ab initio* descreva corretamente a energia total do sistema. Uma das formas de se fazer isso é utilizar uma correção semi-empírica [30], cuja implementação é feita adicionando-se à interação entre os átomos um termo relativo à energia proveniente da atração entre os componentes do sistema. Essa abordagem possui várias limitações, sendo a mais limitadora a envolvida na determinação dos parâmetros do termo a ser acrescentado à energia, uma vez que as interações de vdW dependem não apenas da interação elétron-elétron, mas também do ambiente no qual está inserido o sistema [31].

Sendo assim, foram desenvolvidos alguns métodos que incluem a correção por primeiros princípios, sendo um dos mais recentes e com bons resultados o que faz uso de um funcional de correlação não local de van der Waals (vdW-DF). Tal procedimento é realizado dentro do formalismo DFT e é válido para qualquer tipo de geometria [32]. Um algoritmo desenvolvido recentemente trata o funcional de vdW de forma autoconsistente, cujo custo computacional total não excede em muito o custo dos cálculos já usuais. O passo inicial é escrever o funcional de troca e correlação como a soma de três termos [32]:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.69)$$

A energia de troca, E_x^{GGA} , é descrita pela aproximação GGA. Já a energia de correlação é dividida em duas partes, uma local, E_c^{LDA} , descrita pela aproximação LDA, e outra não local (nl), E_c^{nl} , expressa como uma integral espacial dupla e cujo tratamento pode ser encontrado com maiores detalhes na referência [31].

2.7 Teoria do Pseudopotencial

A dificuldade para se tratar sistemas muito grandes faz com que o custo computacional para a resolução de problemas seja alto. Por isso, faz-se necessária uma busca por estratégias que minimizem os gastos, porém que garantam uma descrição eficiente do sistema a ser estudado.

O fato de elétrons mais internos estarem mais fortemente ligados constitui a base física para uma aproximação capaz de simplificar cálculos de estrutura eletrônica, a *teoria do pseudopotencial*.

Sabe-se que os elétrons mais próximos do núcleo, chamados elétrons de caroço, não participam das ligações químicas e também que as funções de onda que os descrevem não apresentam mudanças significativas quando varia-se o ambiente químico. Assim, é possível substituir o potencial iônico dos núcleos e dos elétrons de caroço por um pseudopotencial atuando nos elétrons de valência. Com isso, os termos de Hartree (v_H) e de troca e correlação (v_{xc}) do potencial efetivo v_{eff} sobre o sistema passam a ser avaliados considerando-se somente uma densidade de carga de valência (n_v) e o termo referente à atração núcleo-elétron (v_{ext}), ou potencial externo, é substituído por um pseudopotencial (PP):

$$v_{eff}^{PP}[n] = v_H[n_v] + v_{xc}[n_v] + v_{ext}^{PP}. \quad (2.70)$$

Para que o pseudopotencial represente de forma adequada o sistema real, alguns fatores devem ser levados em consideração. A transferabilidade, isto é, a garantia de que o pseudopotencial continuará válido considerando-se diferentes ambientes químicos, é uma das características mais importantes que devem ser respeitadas. Para tanto, a construção de um pseudopotencial deve estar condicionada basicamente à duas propriedades [33, 34]:

1. Dada uma configuração atômica, os autovalores da pseudofunção de valência devem ser iguais aos autovalores reais obtidos a partir da equação de Kohn-Sham para todos os elétrons:

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{real}. \quad (2.71)$$

2. As pseudofunções de onda devem ser equivalentes às funções de onda reais a partir de uma determinada distância do caroço, chamada raio de corte, r_c :

$$\psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = \psi_l^{real}(\mathbf{r}), \quad r > r_c. \quad (2.72)$$

A conservação da norma para $r > r_c$ é então assegurada como consequência direta da segunda condição:

$$\int_0^r |\psi_l^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^r |\psi_l^{real}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad r > r_c. \quad (2.73)$$

A carga contida na esfera de raio r_c é então igual para as duas funções de onda.

Por meio da lei de Gauss, pode ser garantida a igualdade do potencial eletrostático produzido fora do raio de corte para a pseudo e a real distribuições de carga. Outro fator importante, tendo em vista assegurar as propriedades de espalhamento em função da energia, é o de que a derivada logarítmica das funções real e pseudo concorde para distâncias maiores do que o raio de corte. Dessa forma, a dependência do pseudopotencial será de segunda ordem na energia, o que faz com que este erro possa ser ignorado na maior parte dos casos.

O modo como o pseudopotencial é gerado não é único. Os parâmetros para obter v_{eff}^{PP} são escolhidos visando otimizar e atingir os critérios de convergência mais convenientes e adequados ao problema de interesse. De forma geral, dentro do formalismo DFT, o primeiro passo para construir um pseudo potencial é a resolução da equação de Konh-Sham. Considerando o caso de um átomo livre na ausência de campos externos, apenas a parte radial precisa ser analisada, uma vez que o problema possui simetria esférica:

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] \psi_l^{ps}(r) = \epsilon_l \psi_l^{ps}(r), \quad (2.74)$$

onde l é o número quântico angular e $\psi_l^{ps}(r)$ é a parte radial do pseudo-orbital.

Com a proposta de substituição:

$$P_l(r) = r\psi_l^{ps}(r), \quad (2.75)$$

a equação 2.74 pode ser reescrita como:

$$-\frac{1}{2}P_l''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}P_l(r) + V_l^{ps}(r)P_l(r) = \epsilon_l P_l(r), \quad (2.76)$$

onde, isolando o pseudopotencial:

$$V_l^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{2}{2r\psi_{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2}(r\psi_{ps}(r)). \quad (2.77)$$

O método para construir um pseudopotencial é bastante flexível, e vários autores propuseram formas diferentes segundo critérios convenientes. De forma geral, um pseudopotencial satisfatório é o que minimiza a número de funções de base necessárias para descrever o sistema. Uma sugestão é escrever a pseudofunção de onda como:

$$\psi^{ps}(r) = r^l e^{p(r)}, \quad r < r_c \quad (2.78)$$

e

$$\psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = \psi_l^{real}(\mathbf{r}), \quad r > r_c, \quad (2.79)$$

onde $p(r)$ é um polinômio cujos coeficientes são ajustados para cumprir as exigências para o pseudopotencial e evitar nós e singularidades em $r < r_c$. O vínculo proposto por Troullier-Martins [35] é tal que:

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (2.80)$$

com os coeficientes escolhidos de maneira a respeitar as condições de conservação da norma e da continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas em r_c . Outra condição é a de que a segunda derivada do pseudopotencial seja nula em $r = 0$, de forma a garantir suavidade e rápida convergência.

Levando-se em conta a importância de uma boa transferabilidade, a blindagem dos elétrons de valência deve ser retirada, uma vez que varia conforme o ambiente químico. Subtraindo do pseudopotencial os termos referentes ao potencial de Hartree e ao potencial de troca e correlação, é obtido o pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) = V^{ps}(\mathbf{r}) - \int \frac{n_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{\delta E_{xc}[n_v]}{\delta n_v}, \quad (2.81)$$

que posteriormente pode ser separado em duas partes, uma local, coulombiana de longo alcance e independente de l , e outra semi-local (SL), isto é, local em \mathbf{r} e não local devido à dependência em relação a l , de curto alcance, que na forma de operador é dado por:

$$\hat{V}_{ion}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{ps}(\mathbf{r}) + \sum_l \hat{V}_{l,SL} |l\rangle \langle l|, \quad (2.82)$$

onde $\hat{P}_l = |l\rangle \langle l|$ é um projetor no espaço de funções.

Com isso, os pseudopotenciais reproduzem o potencial iônico, que conhecidamente independe de l para $r > r_c$ e depende de l na região do caroço.

Pseudopotenciais dados pela relação 2.81 apresentam algumas dificuldades para serem avaliados, e uma maneira de contornar esse problema consiste em escrevê-los em uma forma não-local. A justificativa para tal procedimento é que pseudopotenciais não-locais possibilitam uma simplificação na análise das integrais, uma vez que nessa forma integrais de produtos podem ser avaliadas como produtos de integrais. O procedimento mais usado para transformar a parte semi-local em não-local (NL) é o proposto por Kleinman e Bylander (KB) [36], que escrevem o pseudopotencial como:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{ps}(\mathbf{r}) + \sum_l \hat{V}_{nl,NL}^{KB}(\mathbf{r}), \quad (2.83)$$

com

$$\hat{V}_{l,NL}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|\hat{V}_{l,SL}(\mathbf{r}) \Phi_{l,m}^{ps}(\mathbf{r})\rangle \langle \Phi_{l,m}^{ps}(\mathbf{r}) \hat{V}_{l,SL}(\mathbf{r})|}{\langle \Phi_{l,m}^{ps}(\mathbf{r}) | \hat{V}_{l,SL}(\mathbf{r}) | \Phi_{l,m}^{ps}(\mathbf{r}) \rangle}, \quad (2.84)$$

onde $\hat{V}_{SL,l}(\mathbf{r})$ é o termo semi-local da equação 2.82 e $\Phi_{l,m}^{ps}$ é a pseudofunção de onda para a qual o pseudopotencial foi gerado.

2.8 Implementação SIESTA

Os cálculos do presente trabalho foram realizados por meio do programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [37, 38], cuja implementação visa um tratamento adequado de sistemas compostos por muitos átomos, otimizando o custo e o tempo computacionais.

As simulações do SIESTA realizam, de forma autoconsistente, cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios cujas etapas consistem, basicamente, na geração de bases compostas por combinações lineares de orbitais atômicos (base LCAO), na construção do hamiltoniano e na sua posterior resolução.

2.8.1 Escolha da base e construção do hamiltoniano

Dadas as aproximações previamente discutidas, o problema inicial descrito pela equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ passa a ser equivalente à solução, por métodos autoconsistentes, da equação de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_l [V_{ion,local}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) + V_{NL}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l)] + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.85)$$

Para que a implementação dos cálculos de estrutura eletrônica possa ser realizada, os orbitais de Kohn-Sham são expressos como combinações lineares de funções de base correspondentes aos pseudo-orbitais de valência provenientes da aproximação de pseudo-potencial (base LCAO):

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (2.86)$$

As funções de base utilizadas pelo SIESTA são formadas pelo produto de uma função radial numérica e um harmônico esférico. Para um átomo I localizado em \mathbf{R}_I :

$$\phi_{I lm}(\mathbf{r}) = \phi_{I ln}(\mathbf{r}_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I), \quad (2.87)$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$ e $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$.

A notação utilizada para indicar o tamanho da base é escolhida fundamentada no fato de, em geral, existirem vários orbitais (indexados pelo número quântico n) com a mesma dependência em l e m , porém com dependência radial diferente. O termo “múltiplo- ζ ” é então usado para designar a base explicitando a multiplicidade de funções radiais para o mesmo l e m . A base mais simples, ou mínima, é chamada de “single- ζ ” (SZ) e indica a existência de apenas uma função radial para cada l . De modo a aprimorar os cálculos, uma segunda função orbital pode ser adicionada, formando assim a base

“double- ζ ” (DZ). Para levar em consideração as deformações induzidas pela formação de ligações químicas, podem ainda ser incluídos orbitais de polarização por meio do uso de polarização perturbativa na presença de um campo elétrico externo. O orbital polarizado P somado à base DZ forma a base DZP. A base pode ser aumentada até que a precisão desejada seja alcançada nos resultados. De forma geral, a base DZP fornece resultados satisfatórios para a maioria dos sistemas, sendo por isso a base padrão para os cálculos SIESTA.

Dado o conjunto de base $\{\phi_\mu\}$, o problema reduz-se à determinação dos elementos de matriz do hamiltoniano. Uma vantagem do uso de bases do tipo LCAO é a diminuição do número de termos que precisam ser avaliados. Para que isso ocorra, é necessário estabelecer um raio de confinamento tal que os pseudo-orbitais se anulem além de uma determinada distância. Ou seja:

$$\phi(\mathbf{r})|_{r=r_{conf}} = 0. \quad (2.88)$$

A escolha do raio de corte é tal que os pseudo-orbitais truncados não sejam muito diferentes dos pseudo-orbitais originais. Com isso, as propriedades avaliadas na região $r > r_{conf}$ não precisam ser computadas e termos muito pequenos podem ser desprezados.

De forma a sistematizar a escolha dos raios r_{conf} para as funções de base, é definido um único parâmetro ΔE_s (“energy shift”) que corresponde ao incremento de energia que cada orbital sofre quando confinado. Assim, a pseudofunção de onda confinada $\phi_l(\mathbf{r})$ para cada l é obtida resolvendo-se a equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] r\phi_l(\mathbf{r}) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l)r\phi_l(\mathbf{r}), \quad (2.89)$$

com a energia $(\epsilon_l + \delta\epsilon_l)$ escolhida de modo que o primeiro nó de $\phi_l(\mathbf{r})$ ocorra em r_{conf} . O acréscimo de energia proveniente do confinamento é dado por $\delta\epsilon_l$.

O passo seguinte é a obtenção do hamiltoniano evitando os termos de longo alcance e, assim, diminuindo o custo computacional. Para isso, a densidade eletrônica é reescrita como:

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}), \quad (2.90)$$

onde $n_0(\mathbf{r})$ é uma densidade de referência correspondente à soma das densidades eletrônicas dos átomos neutros e isolados:

$$n_0(\mathbf{r}) \equiv \sum_i n_i^{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (2.91)$$

e $\delta n(\mathbf{r})$ é a diferença entre as densidades real e de referência:

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r}). \quad (2.92)$$

Dada essa separação, o potencial de Hartree pode ser reescrito em termos de $\delta n(\mathbf{r})$ e de $n_0(\mathbf{r})$ como:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \int \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_i \int \frac{n_i^{NA}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = V_H^\delta + \sum_i V_{Hi}^0. \quad (2.93)$$

Definindo o potencial de curto alcance para um átomo neutro localizado em \mathbf{R}_i como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga n_0 [39]:

$$V_{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = V_{ion,local}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + V_{Hi}^0, \quad (2.94)$$

o hamiltoniano do sistema,

$$H = T + \sum_i [V_{ion,local}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + V_{NL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] + V_H^\delta(\mathbf{r}) + \sum_i V_{Hi}^0 + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.95)$$

pode ser reescrito como:

$$H = T + \sum_i [V_{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + V_{NL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] + V_H^\delta(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.96)$$

Dos termos do hamiltoniano, apenas $V_H^\delta(\mathbf{r})$ e $V_{xc}(\mathbf{r})$ dependem da densidade de carga. Os demais membros dependem apenas da posição relativa entre os átomos, de modo que seus elementos de matriz podem ser tabelados.

Capítulo 3

Propriedades Ópticas

Os diversos fenômenos ópticos observados em sólidos e moléculas estão diretamente relacionados à interação dos átomos com ondas eletromagnéticas. Sendo assim, o formalismo desenvolvido por Maxwell, por descrever o fenômeno da propagação da luz em um meio material, configura-se como a base para o estudo e o entendimento das propriedades ópticas dos materiais.

Do ponto de vista da física clássica, a abordagem é comumente feita a partir de um modelo de elétron elasticamente ligado a um sítio, e é o que será abordado na primeira parte deste capítulo. Em seguida, por meio da teoria de perturbação, será introduzida a abordagem da mecânica quântica. Será calculado o momento de dipolo induzido em um átomo após o mesmo ser excitado por um campo eletromagnético não ressonante, e serão comparados os resultados dos dois esquemas, procurando assim relacionar as propriedades ópticas com as propriedades da matéria.

3.1 Modelo do Elétron Em Um Potencial Harmônico

Neste modelo clássico, os átomos são tratados como pequenos osciladores harmônicos em que os elétrons encontram-se presos elasticamente ao núcleo e, ao interagirem com uma onda eletromagnética aplicada, deslocam-se da sua posição de equilíbrio gerando um momento de dipolo elétrico induzido no átomo.

A ideia de considerar os átomos como dipolos oscilantes foi originalmente proposta por Hendrik Antoon Lorentz, em 1878. Apesar do não conhecimento de elétrons e núcleos, que foram descobertos somente em 1897 e 1911 por J. J. Thomson e Ernest Rutherford, respectivamente, Lorentz postulou a existência de dipolos sem contudo saber a sua origem. No modelo, é assumido que os elétrons são mantidos presos ao núcleo sujeitos a uma força restauradora. Para determinar a frequência natural de ressonância, é necessário, além da magnitude da força restauradora, a massa dos dipolos, que é mais apropriadamente representada como a massa reduzida do sistema dada por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_N}, \quad (3.1)$$

onde m_0 e m_N correspondem à massa do elétron e do núcleo, respectivamente. Uma vez que $m_N \geq m_0$, é admitido que $\mu \approx m_0$.

Tal modelo clássico, de forma geral, e em concordância com a teoria eletromagnética de Maxwell, descreve satisfatoriamente as propriedades ópticas da matéria, permitindo a obtenção da dependência da constante dielétrica complexa com a frequência, bem como do coeficiente de absorção e do índice de refração.

Considerando-se então um meio não condutor, isotrópico, eletricamente neutro e não magnético, tanto a densidade volumétrica de carga ρ , quanto a densidade volumétrica de dipolo magnético, isto é, a magnetização \mathbf{M} , são nulas:

$$\rho = 0 \quad (3.2)$$

$$\mathbf{M} = 0 \quad (3.3)$$

Sendo assim, as equações de Maxwell, relações que permitem um tratamento em termos das médias macroscópicas dos campos elétrico \mathbf{E} e magnético \mathbf{H} de forma a descrever as variações microscópicas da matéria, são reduzidas a:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (3.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (3.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (3.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (3.7)$$

onde μ_0 e ϵ_0 são, respectivamente, a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica, ambas correspondentes ao vácuo, e \mathbf{P} é a polarização macroscópica do meio, isto é, a soma vetorial dos momentos de dipolo elétrico por unidade de volume, uma resposta proveniente das cargas ligadas dada, em um modelo de resposta linear, por:

$$\mathbf{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (3.8)$$

O quão facilmente o material se polariza em resposta a um campo elétrico aplicado, isto é, fator de proporcionalidade entre o campo aplicado e a polarização, χ , é a chamada *susceptibilidade elétrica*, dada por:

$$\chi = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1, \quad (3.9)$$

onde ϵ corresponde à permissividade elétrica do meio.

Nos domínios da óptica linear [40], para se estudar a interação da luz com a matéria, é suposto que cada elétron de massa m e carga $-q$ está ligado elasticamente à sua posição de equilíbrio submetido a uma força restauradora, como em um sistema massa-mola. O deslocamento de uma distância \mathbf{r} proveniente da aplicação de um campo elétrico \mathbf{E} que varia no tempo é então descrito pela equação de movimento que representa um oscilador hamônico clássico amortecido e forçado. Ou seja:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + K\mathbf{r} = -q\mathbf{E}, \quad (3.10)$$

onde γ corresponde à constante de amortecimento e K é a constante elástica, definida como:

$$K = m\omega_0^2, \quad (3.11)$$

sendo ω_0 a *frequência de ressonância natural* do elétron.

Assumindo que o movimento do elétron possui a mesma dependência temporal de um campo elétrico aplicado que varia harmonicamente de acordo com $e^{-i\omega t}$, a equação de movimento 3.10 pode ser reescrita como:

$$(-m\omega^2 - i\omega m\gamma + K)\mathbf{r} = -q\mathbf{E}, \quad (3.12)$$

na qual ω é a frequência do campo aplicado.

O deslocamento do elétron de sua posição de equilíbrio produz um momento de dipolo que varia com o tempo, e assim a polarização macroscópica \mathbf{P} do meio, $\mathbf{P} = -Nq\mathbf{r}$, onde N é o número de elétrons por unidade de volume, passa a ser:

$$\mathbf{P} = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \mathbf{E}. \quad (3.13)$$

Tomando-se o rotacional da equação 3.4 e a derivada da equação 3.5, é possível obter a equação de onda mais geral para o campo elétrico. Ou seja:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (3.14)$$

e, por meio dela, pode ser entendida a maneira como a polarização afeta a propagação da luz.

Substituindo a relação para a polarização e considerando $1/c^2 = \mu_0 \varepsilon_0$, bem como o fato de o material ser isotrópico, de forma que $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$, um rearranjo dos termos faz com que a equação 3.14 se reduza a:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \left(1 + \frac{Nq^2}{m\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \quad (3.15)$$

Uma possível solução é:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathcal{K}z - \omega t)}, \quad (3.16)$$

que representa as chamadas ondas harmônicas planas homogêneas, cuja substituição direta em 3.15 fornece:

$$\mathcal{K}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right). \quad (3.17)$$

Uma vez que, para uma dada amplitude do campo elétrico aplicado, o valor e a fase da polarização variam de acordo com a frequência, espera-se a ocorrência de algum fenômeno óptico para frequências da luz próximas à ω_0 . Tais eventos caracterizam-se por mudanças no índice de refração do meio, bem como pela absorção da luz próxima à frequência de ressonância.

Explicitando-se as partes real e imaginária, o número de onda complexo \mathcal{K} pode ser escrito como:

$$\mathcal{K} = k + i\alpha, \quad (3.18)$$

que, por meio da sua relação com a frequência do campo dada por:

$$\mathcal{K} = \frac{\omega}{c} \mathcal{N}, \quad (3.19)$$

equivale à definição do índice de refração complexo \mathcal{N} :

$$\mathcal{N} = n + i\kappa. \quad (3.20)$$

Assim, a solução 3.16 corresponde a:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\alpha z} e^{i(kz - \omega t)}, \quad (3.21)$$

sendo que $e^{-\alpha z}$ indica que a amplitude da onda, que é parcialmente absorvida pelo meio, decresce exponencialmente com a distância.

A energia da onda em um dado ponto, por ser proporcional a $|\mathbf{E}|^2$, varia com a distância de acordo com $e^{-2\alpha z}$, onde α corresponde ao *coeficiente de absorção* do meio.

A parte imaginária κ do índice de refração é o chamado *índice de extinção*, e sua relação com α é:

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \kappa. \quad (3.22)$$

Das equações 3.17 e 3.19:

$$\mathcal{N}^2 = (n + i\kappa)^2 = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (3.23)$$

onde, igualando-se as partes real e imaginária, obtém-se que:

$$n^2 - \kappa^2 = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \left[\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \right] \quad (3.24)$$

e

$$2n\kappa = \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \left[\frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \right], \quad (3.25)$$

donde é possível determinar os parâmetros ópticos n e κ .

Em termos da constante dielétrica ϵ do meio, cuja relação com os valores de n e de κ é comumente explicitada, tem-se que, das equações 3.8 e 3.13:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \left(1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \right), \quad (3.26)$$

de forma que:

$$\epsilon = \epsilon_0 \mathcal{N}^2. \quad (3.27)$$

Explicitando-se as partes real e imaginária, a constante dielétrica pode ser reescrita como:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_0 (n + i\kappa)^2, \quad (3.28)$$

donde, igualando-se os termos correspondentes, é possível obter a relação de ϵ com os parâmetros ópticos. Isto é:

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 (n^2 - \kappa^2) \quad (3.29)$$

e

$$\epsilon_2 = 2\epsilon_0 n\kappa. \quad (3.30)$$

Da equação 3.22 pode ser observado que se a absorção do meio é pequena, ou seja, α é pequeno, a parte imaginária κ do índice de refração complexo também é pequena. Além disso, no limite de $n > \kappa$, as equações 3.29 e 3.30 fornecem que:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0}} \quad (3.31)$$

e

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2\epsilon_0}. \quad (3.32)$$

Tais análises permitem inferir que o índice de refração, dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio, ou seja, $n = c/v$, é determinado basicamente pela parte real da constante dielétrica. Já a absorção é essencialmente descrita pela parte imaginária da constante dielétrica.

Em um experimento, as grandezas medidas são a parte real n do índice de refração e o coeficiente de absorção α do meio. Com o valor de α , é então determinado o valor do

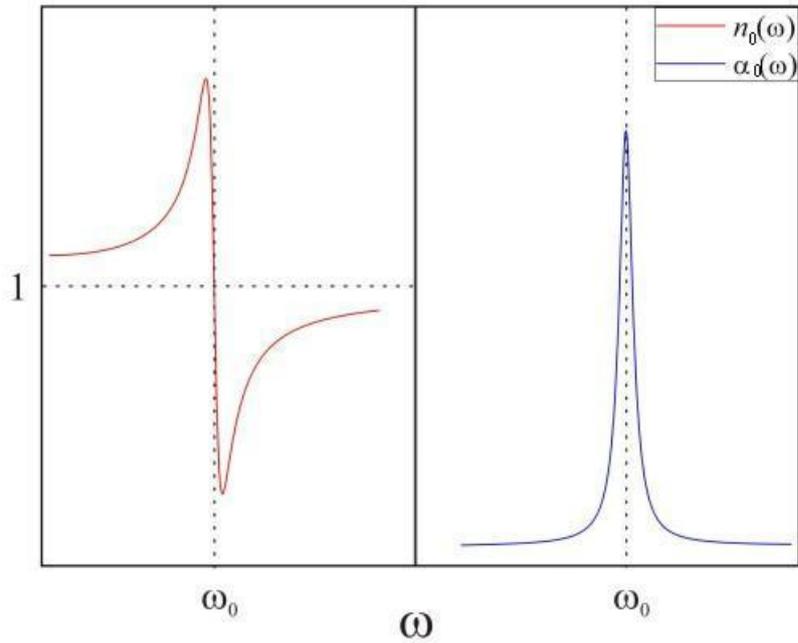


Figura 3.1: Parte real n do índice de refração e coeficiente de absorção α do meio em função da frequência ω .

índice de extinção κ . A figura 3.1 mostra o comportamento típico de tais medidas.

3.1.1 Conceito de força de oscilador: ressonâncias múltiplas

Ao contrário do que foi assumido anteriormente, diferentes elétrons ligam-se de diferentes formas, de modo que cada um possui uma frequência de oscilação característica, e o meio, conseqüentemente, pode possuir várias frequências distintas de ressonância. Assim, de forma a levar em consideração esse importante fato, considera-se que a uma fração f_i de um tipo específico i de elétrons está associada uma frequência de ressonância específica ω_i . Com isso, o quadrado do índice de refração complexo passa a ser dado por:

$$\mathcal{N}^2 = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_i \left(\frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \right), \quad (3.33)$$

onde γ_i é a constante de amortecimento associada a cada frequência de oscilação ω_i e f_i é chamada *força de oscilador*.

Em concordância com a teoria da mecânica quântica, como será discutido na próxima seção, a força de oscilador corresponde a um número adimensional relacionado à probabilidade de ocorrerem transições entre estados do sistema.

3.2 Justificativa Quântica Para o Modelo Clássico

3.2.1 Aproximação de dipolo elétrico

Considerando a interação de uma onda plana¹ paralela a $\mathcal{O}y$, com vetor de onda k e frequência angular $\omega = ck$, e um elétron atômico de massa m e carga $-q$ localizado a uma distância r da origem \mathcal{O} e ligado a esse ponto, o hamiltoniano clássico é dado por:

$$H = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} + q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(R) + \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t), \quad (3.34)$$

onde \mathbf{S} é o momento de spin magnético, \mathbf{p} é o momento linear do elétron, $V(R)$ é o potencial proveniente do núcleo e $A(\mathbf{R}, t)$ é o potencial vetor, que, por uma escolha apropriada de calibre [41], pode ser dado por:

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) = \mathcal{A}_0 \mathbf{e}_z e^{i(kY - \omega t)} + \mathcal{A}_0^* \mathbf{e}_z e^{-i(kY - \omega t)}, \quad (3.35)$$

sendo \mathcal{A}_0 uma constante complexa.

Definindo:

$$i\omega \mathcal{A}_0 = \frac{\mathcal{E}}{2} \quad (3.36)$$

e

$$ik \mathcal{A}_0 = \frac{\mathcal{B}}{2}, \quad (3.37)$$

e adotando condições tais que a constante \mathcal{A}_0 seja puramente imaginária, os campos elétrico e magnético, respectivamente, são dados por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, t) = \mathcal{E} \mathbf{e}_z \cos(kY - \omega t) \quad (3.38)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{R}, t) = \mathcal{B} \mathbf{e}_x \cos(kY - \omega t), \quad (3.39)$$

onde \mathcal{E} e \mathcal{B} correspondem às amplitudes dos campos.

Em termos de $\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$, os campos são iguais a:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) = i\omega \mathcal{A}_0 \mathbf{e}_z e^{i(kY - \omega t)} - i\omega \mathcal{A}_0^* \mathbf{e}_z e^{-i(kY - \omega t)} \quad (3.40)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{R}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) = ik \mathcal{A}_0 \mathbf{e}_x e^{i(kY - \omega t)} - ik \mathcal{A}_0^* \mathbf{e}_x e^{-i(kY - \omega t)}. \quad (3.41)$$

Desenvolvendo a equação 3.34, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

¹Sem perda de generalidade, uma vez que os resultados podem ser estendidos a um campo eletromagnético arbitrário.

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(R) + \frac{q}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) + \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) + \frac{q^2}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2, \quad (3.42)$$

que pode ser separada em dois termos, sendo um o hamiltoniano atômico dado por:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(R), \quad (3.43)$$

e a outra parte proveniente da interação do elétron com uma onda plana incidente:

$$W(t) = \frac{q}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) + \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) + \frac{q^2}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2. \quad (3.44)$$

Os elementos de matriz entre dois estados ligados do elétron referentes a \mathbf{S} possuem magnitude da ordem de \hbar e os referentes a \mathbf{B} são da ordem de $k\mathcal{A}_0$, de forma que a razão entre eles é dada aproximadamente por:

$$\frac{\frac{q}{m} \hbar k \mathcal{A}_0}{\frac{q}{m} p \mathcal{A}_0} = \frac{\hbar k}{p}, \quad (3.45)$$

onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e λ é o comprimento de onda associado a onda incidente.

Uma vez que, pelo princípio da incerteza, \hbar/p é no máximo da ordem das dimensões atômicas, que são caracterizadas pelo raio de Bohr a_0 , e, no que abrange a física atômica, $\lambda > a_0$, a expressão 3.45 se reduz a:

$$\frac{\hbar k}{p} \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1. \quad (3.46)$$

Além disso, assumindo uma fonte luminosa cuja intensidade é suficientemente fraca, uma vez que trata-se de um regime óptico linear, termos quadráticos de $\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$ podem ser desprezados e, assim, com as considerações feitas acima, e substituindo a equação 3.35 para o vetor potencial, a equação 3.44 pode ser aproximada tal que:

$$W(t) \simeq \frac{q}{m} P_z (\mathcal{A}_0 e^{ikY} e^{-i\omega t} + \mathcal{A}_0^* e^{-ikY} e^{i\omega t}). \quad (3.47)$$

Uma vez que o observável Y possui dimensões atômicas:

$$kY \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1, \quad (3.48)$$

de forma que a expansão da exponencial $e^{\pm ikY}$ em potenciais de kY :

$$e^{\pm ikY} = 1 \pm ikY - \frac{1}{2} k^2 Y^2 + \dots, \quad (3.49)$$

é aproximadamente igual a 1.

Substituindo tal aproximação em 3.47 e usando a definição 3.36, tem-se que:

$$W(t) \simeq W_{DE}(t), \quad (3.50)$$

onde:

$$W_{DE}(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} p_z \sin \omega t, \quad (3.51)$$

com p_z sendo o momento linear na direção z . $W_{DE}(t)$ é o chamado *hamiltoniano de dipolo elétrico* e tal aproximação é conhecida como *aproximação de dipolo elétrico*².

O hamiltoniano do sistema passa a ser então aproximadamente igual a:

$$H \simeq H_0 + W_{DE}(t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(R) + \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} p_z \sin \omega t, \quad (3.52)$$

contendo, assim, um termo geral dependente apenas das próprias interações atômicas e um outro termo, do tipo senoidal, proveniente da perturbação provocada pela incidência de uma onda eletromagnética.

3.2.2 Cálculo quântico do dipolo elétrico

O sistema anteriormente discutido pode ser tratado por meio da teoria de perturbação, na qual transições entre os estados estacionários do sistema não perturbado podem ser induzidas pela perturbação $W_{DE}(t)$.

Para tanto, é assumido que inicialmente o sistema encontra-se no estado estacionário $|\varphi_i\rangle$, que corresponde a um autoestado de H_0 cujo autovalor é ϵ_i . Então, a partir de $t = 0$ a perturbação é aplicada e o sistema, por sua vez, evolui de acordo com a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + \lambda \hat{W}(t)] |\psi(t)\rangle, \quad (3.53)$$

onde assume-se que, em $t = 0$, quando a perturbação é aplicada:

$$W(t) = W_{DE}(t) = \lambda \hat{W}(t), \quad (3.54)$$

sendo λ um parâmetro real e dimensional muito menor que 1 e $\hat{W}(t)$ é um observável da mesma ordem de grandeza de H_0 e igual a zero para $t < 0$, tal que o hamiltoniano seja:

$$H(t) = H_0 + W(t). \quad (3.55)$$

Como condição inicial única:

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle. \quad (3.56)$$

²Pode-se mostrar que o W_{DE} obtido pode ser escrito também como $-q\mathcal{E}Z \cos \omega t = -\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$, com $\mathbf{D} = q\mathbf{R}$ sendo o momento de dipolo elétrico associado ao elétron.

A probabilidade de encontrar o sistema em outro autoestado $|\varphi_f\rangle$ de H_0 em um tempo t é igual a:

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2, \quad (3.57)$$

que, considerando a perturbação de um sistema físico por uma onda eletromagnética, representa a probabilidade de uma transição entre um estado inicial e um estado final induzido pela radiação incidente.

Em uma representação cuja base é $\{|\varphi_n\rangle\}$, o ket $|\psi(t)\rangle$ pode ser expresso como uma combinação linear tal que:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle, \quad (3.58)$$

cujos componentes $c_n(t)$ são dados por:

$$c_n(t) = \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle. \quad (3.59)$$

O observável $\hat{W}(t)$ possui elementos de matriz $\hat{W}_{nk}(t)$ dados por:

$$\hat{W}_{nk}(t) = \langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle, \quad (3.60)$$

e H_0 , o hamiltoniano atômico, é representado por uma matriz diagonal:

$$\langle \varphi_n | H_0 | \varphi_k \rangle = E_n \delta_{nk}, \quad (3.61)$$

sendo:

$$\sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| = 1. \quad (3.62)$$

Através das relações 3.59, 3.60, 3.61 e 3.62, pode ser obtida, por meio da substituição em 3.53, um sistema de equações diferenciais que fornecem condições para se determinar os componentes $c_n(t)$ de $|\psi(t)\rangle$. Isto é:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk}(t) c_k(t). \quad (3.63)$$

Para $\lambda \hat{W}(t)$ diferente de zero, $c_n(t)$ é igual a:

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (3.64)$$

sendo $b_n(t)$ funções que variam lentamente com o tempo.

Substituindo 3.64 em 3.63, multiplicando ambos os lados por $e^{iE_n t/\hbar}$ e introduzindo a frequência angular de Bohr dada por:

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}, \quad (3.65)$$

pode ser obtida uma relação que possibilita a determinação das funções $b_n(t)$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t). \quad (3.66)$$

Para soluções de primeira ordem em λ , $b_n(t)$ é dado por [41]:

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^1 e^{i\omega_{ni}t'} \hat{W}_{ni}(t') dt'. \quad (3.67)$$

Considerando uma perturbação do tipo senoidal, como é o caso de elétron interagindo com uma onda eletromagnética de frequência angular ω , $W(t)$ assume a forma:

$$\hat{W}(t) = \hat{W} \sin \omega t, \quad (3.68)$$

onde \hat{W} é um observável que não depende do tempo.

Assim, os elementos de matriz $\hat{W}_{fi}(t)$ serão dados por:

$$\hat{W}_{fi}(t) = \hat{W}_{fi} \sin \omega t = \frac{\hat{W}_{fi}}{2} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}), \quad (3.69)$$

sendo \hat{W}_{fi} um número complexo que não depende do tempo.

Substituindo 3.69 em 3.67, é possível determinar $b_n^{(1)}(t)$, que, após realizada a integração, fornece:

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{\hat{W}_{fi}}{2i\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{ni} + \omega)t}}{\omega_{ni} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} \right]. \quad (3.70)$$

Assumindo então a aproximação de dipolo elétrico, isto é, $W(t) = W_{DE}(t)$, e também que:

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_0\rangle, \quad (3.71)$$

\hat{W}_{ni} equivale a:

$$\hat{W}_{ni} = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \langle \varphi_n | p_z | \varphi_i \rangle, \quad (3.72)$$

e então:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_0t/\hbar} |\varphi_0\rangle + \sum_{n \neq 0} \lambda b_n^{(1)}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle. \quad (3.73)$$

Multiplicando 3.73 por $e^{iE_0t/\hbar}$ e utilizando a relação 3.70, é possível calcular, em primeira ordem em \mathcal{E} , o vetor de estado $|\psi(t)\rangle$ do átomo em um tempo t :

$$|\psi(t)\rangle = |\varphi_0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{q\mathcal{E}}{2im\hbar\omega} \langle \varphi_n | p_z | \varphi_0 \rangle \left(\frac{e^{-i\omega_{n0}t} - e^{i\omega t}}{\omega_{n0} + \omega} - \frac{e^{-i\omega_{n0}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{n0} - \omega} \right) |\varphi_n\rangle. \quad (3.74)$$

O valor médio do momento de dipolo elétrico $\mathbf{D} = q\mathbf{R}$ associado ao elétron é dado por:

$$\langle D_z \rangle (t) = \langle \psi(t) | qZ | \psi(t) \rangle, \quad (3.75)$$

que, substituindo $\langle \varphi_n | P_z | \varphi_0 \rangle$ por sua expressão em termos de $\langle \varphi_n | Z | \varphi_0 \rangle$, isto é [41]:

$$\langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle = im\omega_{fi} \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle, \quad (3.76)$$

em primeira ordem, equivale a:

$$\langle D_z \rangle (t) = \frac{2q^2}{\hbar} \mathcal{E} \cos \omega t \sum_n \frac{\omega_{n0} |\langle \varphi_n | Z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (3.77)$$

3.2.3 Conceito de força de oscilador no contexto da mecânica quântica

Nos domínios da mecânica quântica, a força de oscilador f_{n0} é um número adimensional que caracteriza a transição entre os estados $|\varphi_0\rangle$ e $|\varphi_n\rangle$.

Considerando uma onda incidente linearmente polarizada ao longo de $\mathcal{O}z^3$, f_{n0} é definida como:

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0} |\langle \varphi_n | Z | \varphi_0 \rangle|^2}{\hbar}, \quad (3.78)$$

e satisfaz a seguinte regra de soma:

$$\sum_n f_{n0} = 1. \quad (3.79)$$

Substituindo a definição 3.78 na relação 3.77 para o valor médio do dipolo elétrico, e considerando N átomos presentes em um volume cujas dimensões lineares são muito menores do que o comprimento de onda λ da radiação incidente, o momento de dipolo elétrico total induzido nesse volume será igual a:

$$N \langle D_z \rangle (t) = \sum_n N f_{n0} \frac{q^2}{m(\omega_{n0}^2 - \omega^2)} \mathcal{E} \cos \omega t. \quad (3.80)$$

Uma vez que $\sum_n N f_{n0} = N$, a equação 3.80 indica a presença de N osciladores

³É possível definir de forma geral a força de oscilador tal que independa da polarização da onda incidente, porém a escolha acima facilita a análise sem, no entanto, perder em generalidade.

distintos, onde a força de oscilador fornece a proporção de osciladores com frequência angular ω_{n0} , justificando assim o modelo clássico para o elétron elasticamente ligado.

3.2.4 Cálculo da probabilidade de transição

Para se estudar fenômenos como a emissão e a absorção induzida, é de grande importância o conhecimento da probabilidade de ocorrerem transições entre possíveis estados quânticos. Mais especificamente, é necessário determinar a probabilidade de acontecerem transições entre estados estacionários do sistema não perturbado induzidas pela perturbação aplicada.

Dessa forma, é assumido que o sistema encontra-se inicialmente no estado estacionário $|\varphi_i\rangle$ relativo ao hamiltoniano H_0 , e, após aplicada a perturbação $W(t)$, evolui para $|\varphi_f\rangle$, que corresponde a um autoestado também referente a H_0 .

Considerando um átomo excitado devido a uma onda incidente plana e monocromática, a probabilidade de transição, $\mathcal{P}_{if}(t; \omega)$, no caso ressonante, é proporcional ao fluxo de energia eletromagnética, ou seja, é proporcional a \mathcal{E}^2 , conforme indica o vetor de Poynting \mathbf{G} associado a onda plana:

$$\mathbf{G} = \epsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad (3.81)$$

com os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} dados pelas relações 3.38 e 3.39, e cujo valor da média temporal, considerando um longo período de tempo, é:

$$\mathbf{G} = \epsilon_0 \frac{\mathcal{E}^2}{2} \mathbf{e}_y, \quad (3.82)$$

e:

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{B}} = \frac{\omega}{k} = c. \quad (3.83)$$

Uma vez que a onda monocromática incidente possui regime senoidal, os elementos de matriz do hamiltoniano de dipolo elétrico são dados por [41]:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = iq \frac{\omega_{fi}}{\omega} \mathcal{E} \sin \omega t \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle. \quad (3.84)$$

Assim, a transição de probabilidade é igual a:

$$\mathcal{P}_{if}(t; \omega) = \frac{q^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 |\langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle|^2 \mathcal{E}^2 F(t, \omega - \omega_{fi}), \quad (3.85)$$

onde F é uma função do tipo senoidal dada por:

$$F(t, \omega - \omega_{fi}) = \left\{ \frac{\sin [(\omega_{fi} - \omega) t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right\}^2, \quad (3.86)$$

e ω_{fi} é a frequência angular de Bohr definida de acordo com a equação 3.65.

Porém, como no caso geral a radiação com a qual o átomo interage possui uma gama maior de frequências, o fluxo de energia incidente deve ser escrito como uma função $\mathcal{I}(\omega) d\omega$ cuja dependência varia em um intervalo de ω a $\omega + d\omega$. Com isso, a transição de probabilidade total $\bar{\mathcal{P}}_{if}$ será obtida por meio da soma das transições de probabilidade associadas a cada onda monocromática, sendo inexistente uma relação de fase bem definida, uma vez que a radiação é não coerente.

Substituindo então \mathcal{E}^2 por $2\mathcal{I}(\omega) d\omega/\epsilon_0 c$ na equação 3.85 e integrando em ω , $\bar{\mathcal{P}}_{if}$ será igual a:

$$\bar{\mathcal{P}}_{if}(t) = \frac{q^2}{2\epsilon_0 c \hbar^2} |\langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle|^2 \int d\omega \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 \mathcal{I}(\omega) F(t, \omega - \omega_{fi}). \quad (3.87)$$

Procedimentos de aproximação [41] permitem uma análise da integral presente na relação acima, de forma que a função senoidal F será aproximadamente:

$$F(t, \omega - \omega_{fi}) \simeq 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}), \quad (3.88)$$

e a probabilidade de transição, que aumentará linearmente com o tempo, pode ser reescrita como:

$$\bar{\mathcal{P}}_{if}(t) = C_{if} \mathcal{I}(\omega_{fi}) t, \quad (3.89)$$

onde:

$$C_{if} = \frac{4\pi}{\hbar} |\langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle|^2 \alpha, \quad (3.90)$$

sendo α a constante de estrutura fina dada por:

$$\alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hbar} = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}. \quad (3.91)$$

As considerações acima, feitas para o caso de uma radiação propagando ao longo de uma direção com um estado de polarização bem definido, podem ser estendidas para o caso de uma radiação isotrópica. Para tal, é tomada a média dos coeficientes C_{if} sobre todas as direções de propagação e todos os possíveis estados de polarização. A adoção de tal procedimento fornece novos coeficientes que correspondem exatamente aos introduzidos por Einstein para descrever a absorção e a emissão induzida.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Introdução

A estrutura e as propriedades de aglomerados metálicos, principalmente os de metais nobres como ouro e prata, vem sendo intensamente estudadas por meio de diversos métodos, tanto teóricos quanto experimentais. Em especial, a interação da luz com a matéria e a intensa absorção óptica de alguns desses aglomerados de dimensões nanométricas são um dos fenômenos muito abordados devido ao grande potencial de suas características e propriedades poderem ser aplicadas em áreas como a biofísica e a medicina.

Nanoestruturas de ouro, por exemplo, devido à sua boa biocompatibilidade, estão sendo investigadas e alguns trabalhos apontam promissora possibilidade de aplicação na radioterapia fototermal e na marcação de células cancerígenas [42, 43, 44].

As propriedades ópticas desses materiais nanométricos, tais como a absorção, viabilizam o desenvolvimento de marcadores biológicos e, assim, grande parte dos estudos concentram-se nesse campo. Nesse sentido, o DNA, material que armazena as informações que biologicamente codificam os mecanismos celulares, está sendo utilizado no desenvolvimento de novos modelos de nanoestruturas baseados na já conhecida interação entre cátions metálicos e o material genético [45].

Como exemplo, pode ser citado um estudo pioneiro onde foi relatada a síntese de pequenos nanoaglomerados de prata encapsulados por nucleotídeos utilizando $NaBH_4$ no processo de redução dos cátions Ag^+ [11]. A obtenção de nanoaglomerados de ouro mediada por moléculas de DNA é também um resultado de pesquisas recentes [46].

A busca do aprimoramento das técnicas de forma a obter resultados mais satisfatórios levou à investigação de aglomerados contendo mais de uma espécie atômica. Nesse caminho, alguns avanços já foram realizados, como por exemplo o estudo teórico utilizando a *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) para investigar nanoaglomerados de ouro dopados com prata [47]. Como resultado, foi observada uma maior estabilidade estrutural no caso bimetálico do que no caso dos aglomerados apenas de ouro. Com a dopagem,

também pode ser verificada e confirmada a possibilidade de se modular as propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais de maior interesse.

Dessa forma, nanoaglomerados bimetálicos conjugados com DNA são atualmente alvo de intensas e variadas pesquisas, nas quais a interação da luz com tais estruturas é um dos aspectos mais explorados. Mecanismos de absorção óptica, por exemplo, estão sendo utilizados no desenvolvimento de marcadores biológicos cuja aplicação inclui, dentre outros exemplos, a formação de imagens da superfície celular [48, 49], a detecção de polimorfismos [1, 2], a determinação da concentração de alguns aminoácidos [3], o sequenciamento de DNA viral [4] e até mesmo a indicação de concentração de íons poluentes, como é o caso dos íons S^{2-} [5].

Contudo, apesar dos progressos provenientes dos vários trabalhos já desenvolvidos, diversas questões permanecem em aberto, indicando a necessidade de se aprimorar e intensificar os métodos de investigação.

O objetivo deste trabalho é investigar, por meio da *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT), as alterações nas propriedades ópticas de nanoaglomerados de ouro e prata, mono e bimetálicos, devido à interação com os pares de bases complementares que compõem a dupla hélice do DNA.

4.2 Geometrias e Estabilidade Energética dos Nanoaglomerados e dos Complexos

Neste trabalho, a otimização da geometria e os cálculos da energia de formação para as várias configurações dos complexos foram feitos utilizando-se o código de SIESTA (“*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*”) [37, 38], com a aproximação de pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [35], na forma fatorada de Kleinmann-Bylander [36]. Em especial para o ouro, por se tratar de uma espécie atômica mais pesada, foi necessária a utilização de um pseudopotencial relativístico.

Para descrever a interação entre elétrons, foi utilizado um funcional de densidade de van der Waals (vdW-DF) conforme descrito na Ref. [32]. O conjunto de funções de base empregado é do tipo DZP (“*Double-zeta plus Polarization*”), com energy shift igual a $0,01 Ry$. Além disso, todas as geometrias foram relaxadas, sendo o maior componente do vetor de força em qualquer átomo menor do que $0,04 eV/\text{Å}$. O critério de convergência na matriz densidade é de 10^{-4} . Para evitar interações entre imagens periódicas dos complexos DNA:Nanoaglomerados, foi empregada uma supercélula com grande região de vácuo ($28 \times 28 \times 31 \text{ Å}$).

A escolha da estequiometria e da geometria dos aglomerados foi pautada na configuração mais estável de cada estrutura. Todos os nanoaglomerados metálicos são compostos

Nanoaglomerados	Energia das estruturas (eV)		
	Linear	Triangular	138 ^o entre os átomos
Ag_3	-2971.672	-2971.756	-2971.689
Au_3	-4327.096	-4327.114	-4327.174
Ag_2Au	-3423.735	-3423.919	-3423.761
Au_2Ag	-3875.428	-3875.716	-3875.483

Table 4.1: Energia total (E_T), em eV, dos nanoaglomerados.

por três átomos, tendo sido tal escolha motivada por trabalhos recentes que apresentam resultados interessantes e satisfatórios para tal número de átomos [6, 7, 8]. Como primeiro passo, foi feita a otimização das geometrias isoladas, tanto dos aglomerados quanto dos pares de base do DNA. Posteriormente, utilizando as estruturas relaxadas, foram criados os complexos variando-se a posição e a orientação dos nanoaglomerados mais estáveis sobre os nucleotídeos. Com relação à geometria dos nanoaglomerados, foram estudados três tipos de composições: linear, triangular e com um ângulo de 138^o entre os átomos, escolha esta motivada por estudos já publicados que mostram que tais estruturas apresentam maior estabilidade em relação a outras configurações [6, 8].

Para nanoaglomerados apenas de prata, os cálculos apontaram a estrutura triangular como sendo a energeticamente mais favorável, o que está de acordo com resultados recentemente publicados [6]. Já para os nanoaglomerados de ouro, a configuração mais estável corresponde à que apresenta um ângulo de 138^o entre os átomos, resultado este também em conformidade com estudos teóricos publicados [8].

A estabilidade estrutural de nanoaglomerados mistos foi igualmente estudada. Foram utilizados modelos contendo três átomos com estequiometria 2:1, sendo elas Ag_2Au e Au_2Ag . Quanto à geometria, assim como no caso monoatômico, foram consideradas estruturas lineares, triangulares e com um ângulo de 138^o entre os átomos. Para todas as possibilidades de aglomerados mistos analisados, as configurações energeticamente mais estáveis correspondem à geometria triangular, isto é, $(Ag_2Au)^{tri}$ e $(Au_2Ag)^{tri}$. Na figura 4.1 estão representados os nanoaglomerados energeticamente mais estáveis dentre os que foram analisados, e a tabela 4.1 mostra a energia total de todos os nanoaglomerados estudados neste trabalho, sendo os mais estáveis destacados em negrito.

Utilizando as estruturas dos aglomerados descritos anteriormente, foram formados os complexos de DNA:Nanoaglomerados (DNA:NA), totalizando um conjunto de 24 configurações otimizadas, 12 relativas ao par adenina-timina (AT) e 12 relativas ao par guanina-citosina (GC). A “construção” dos complexos foi realizada de forma que o nanoaglomerado se localizasse sobre uma das bases nitrogenadas ou sobre as pontes de hidrogênio a uma altura inicial de aproximadamente 3,0Å [51]. Dessa forma, mesmo na presença de dois nucleotídeos complementares (A e T ou G e C), cada complexo analisado tem como enfoque a interação mais específica com uma das bases ou com a região das pontes de hidrogênio. Na nomenclatura aqui adotada, os índices em negrito **A**, **T**, **G** e **C** indicam

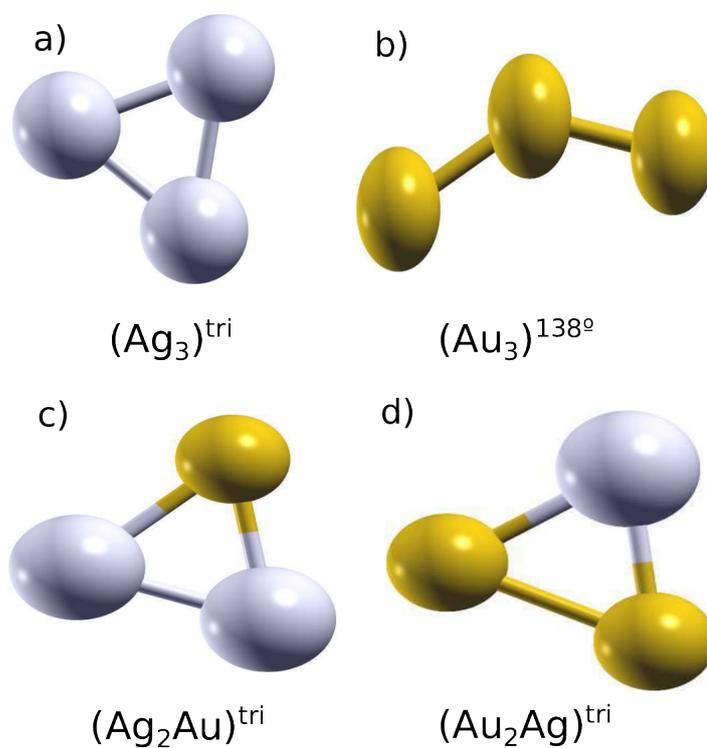


Figura 4.1: Estruturas otimizadas dos nanoaglomerados triatômicos: a) $(Ag_3)^{tri}$, b) $(Au_3)^{138^\circ}$, c) $(Ag_2Au)^{tri}$, d) $(Au_2Ag)^{tri}$.

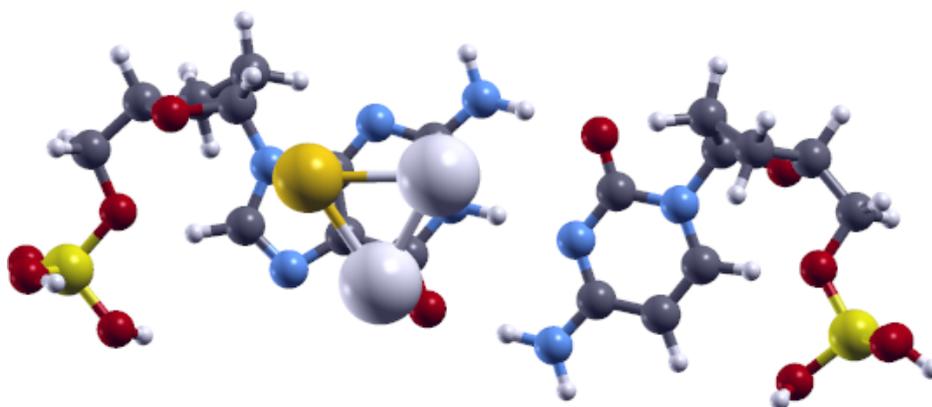


Figura 4.2: Vista de cima do complexo $(Ag_2Au)_G^{tri}$.

Bases	Nanoaglomerados - energia (eV) (com correção BSSE)			
	$(Ag_3)^{tri}$	$(Au_3)^{138^o}$	$(Ag_2Au)^{tri}$	$(Au_2Ag)^{tri}$
Par AT: A	-0,89	-0,45	-0,17	-0,36
Par AT: T	-0,36	-0,93	-0,69	-0,67
Par GC: G	-0,21	-0,89	-0,49	-0,76
Par GC: C	-0,62	-0,99	-0,97	-1,34
Par AT: H	-0,12	-0,53	-0,77	-0,80
Par GC: H	-0,99	-0,91	-1,13	-0,77

Table 4.2: Energia de ligação (E_b), em eV, para os complexos DNA:NA considerando-se a correção BSSE.

Bases	Nanoaglomerados - energia (eV) (sem correção BSSE)			
	$(Ag_3)^{tri}$	$(Au_3)^{138^o}$	$(Ag_2Au)^{tri}$	$(Au_2Ag)^{tri}$
Par AT: A	-1,24	-1,31	-0,96	-1,10
Par AT: T	-1,48	-1,96	-1,56	-1,78
Par GC: G	-0,91	-1,29	-1,06	-1,28
Par GC: C	-1,29	-1,76	-1,94	-2,12
Par AT: H	-1,15	-1,31	-1,38	-1,71
Par GC: H	-1,82	-1,52	-1,57	-1,34

Table 4.3: Energia de ligação (E_b), em eV, para os complexos DNA:NA.

que o aglomerado localiza-se aproximadamente sobre a nucleobase que tem como inicial uma das quatro letras, e **H** indica que ele localiza-se sobre as pontes de hidrogênio. Por exemplo, nas tabelas 4.2 e 4.3, “Par AT: **A**” indica a interação do nanoaglomerado com o par AT, porém com localização mais próxima sobre a adenina (A). O mesmo vale para a base GC e para as demais bases nitrogenadas, porém, convém destacar que em todos os casos há a presença de um par de bases. Também foram considerados situações em que o nanoaglomerado está localizado sobre as pontes de hidrogênio. A figura 4.2 exemplifica o complexo composto pelo nanoaglomerado $(Ag_2Au)^{tri}$ e o par de base guanina-citosina, com interação mais próxima à guanina, ou seja, o complexo $(Ag_2Au)_G^{tri}$.

A energia de ligação E_b foi definida levando-se em consideração a correção do erro de superposição de base, BSSE (sigla em inglês para *Basis Set Superposition Error*). Essa correção é importante em cálculos que utilizam base localizada para sistemas onde há interação entre moléculas. Assim, E_b é dada por:

$$E_b = E_{DNA:NA} - (E_{DNA} + E_{NA}), \quad (4.1)$$

onde $E_{DNA:NA}$ é a energia total do complexo DNA:Nanoaglomerado, E_{DNA} é a energia total do par de bases do DNA com átomos fantasmas no nanoglomerado e E_{NA} é a energia total do nanoaglomerado com átomos fantasmas no DNA. Com tal definição, a menor energia de ligação corresponde à ligação mais forte entre o aglomerado e a base.

Na verdade, o cálculo completo de correção de base leva em consideração termos

provenientes de erro de relocação. No entanto, essa segunda parte, além de ser computacionalmente custosa, é de ordem menor do que a correção básica aqui apresentada, e dessa forma não muda qualitativamente os resultados. Por isso, optou-se por desprezar tais termos.

Foi incluída aqui a tabela 4.3 com os valores do cálculo de energia de ligação sem a correção BSSE com o objetivo de mostrar a importância da correção em cálculos que utilizam base localizada. Pode ser observado, por comparação entre as tabelas 4.2 e 4.3, que a correção de base pode modificar os resultados inclusive qualitativamente.

O enfoque é dado nos dois casos em que os complexos de menor energia foram alterados, $(Au_3)^{138^0}$ e $(Ag_2Au)^{tri}$, e, analisando as estruturas desses sistemas, pode ser observado que onde as correções foram maiores, isto é, nos complexos $(Au_3)^{138^0}$ [par AT: **T**] e $(Ag_2Au)^{tri}$ [par GC: **C**], os aglomerados encontram-se mais próximos do DNA, justificando, assim, um maior erro devido à superposição de base.

De agora em diante, toda referência será feita somente às energias de ligação corrigidas por BSSE.

Analisando os valores de E_b calculados e mostrados na tabela 4.2, observa-se que em geral os aglomerados ligam-se mais fortemente com o par GC, sendo que nas estruturas em que predomina o ouro, isto é, $(Au_3)^{138^0}$ e $(Au_2Ag)^{tri}$, a maior afinidade se dá com a citosina, enquanto os aglomerados com predomínio da prata, $(Ag_3)^{tri}$ e $(Ag_2Au)^{tri}$, a maior estabilidade se dá com as pontes de hidrogênio. Baseando-se nesse resultado, pode-se sugerir a utilização destes nanoaglomerados como identificadores de bases de DNA.

4.3 Espectros de Absorção Óptica

Para compreender a absorção óptica dos complexos DNA:NA, primeiramente é necessário analisar isoladamente o espectro de absorção de cada aglomerado e também dos pares de bases do DNA. Os espectros de absorção, juntamente com as estruturas de cada subsistema, são mostrados nas figuras 4.3 e 4.4. Todos os aglomerados analisados apresentam absorção em regiões do espectro correspondentes à luz visível (de 1,65 a 3,26 eV) e também absorvem em energias equivalentes à radiação ultravioleta. Por outro lado, os pares de base do DNA não absorvem nem no visível e nem no infravermelho.

Focando a análise na região do espectro correspondente à luz visível, os cálculos DFT mostraram que o aglomerado de prata com geometria triangular, $(Ag_3)^{tri}$, apresenta um pico bastante pronunciado localizado em 2,51 eV (verde) e outro, menos intenso, em aproximadamente 3,05 eV (violeta), figura 4.3 a. Tal resultado apresenta boa concordância com valores experimentais (2,47 eV e 2,96 eV) e também com valores provenientes de estudos teóricos (2,65 eV e 2,95 eV), cujos cálculos foram realizados utilizando o formalismo TDDFT (“*Time-Dependent Density Functional Theory*”) [6, 7]. Já na região do infravermelho não foram observados picos de absorção, também em concordância com os

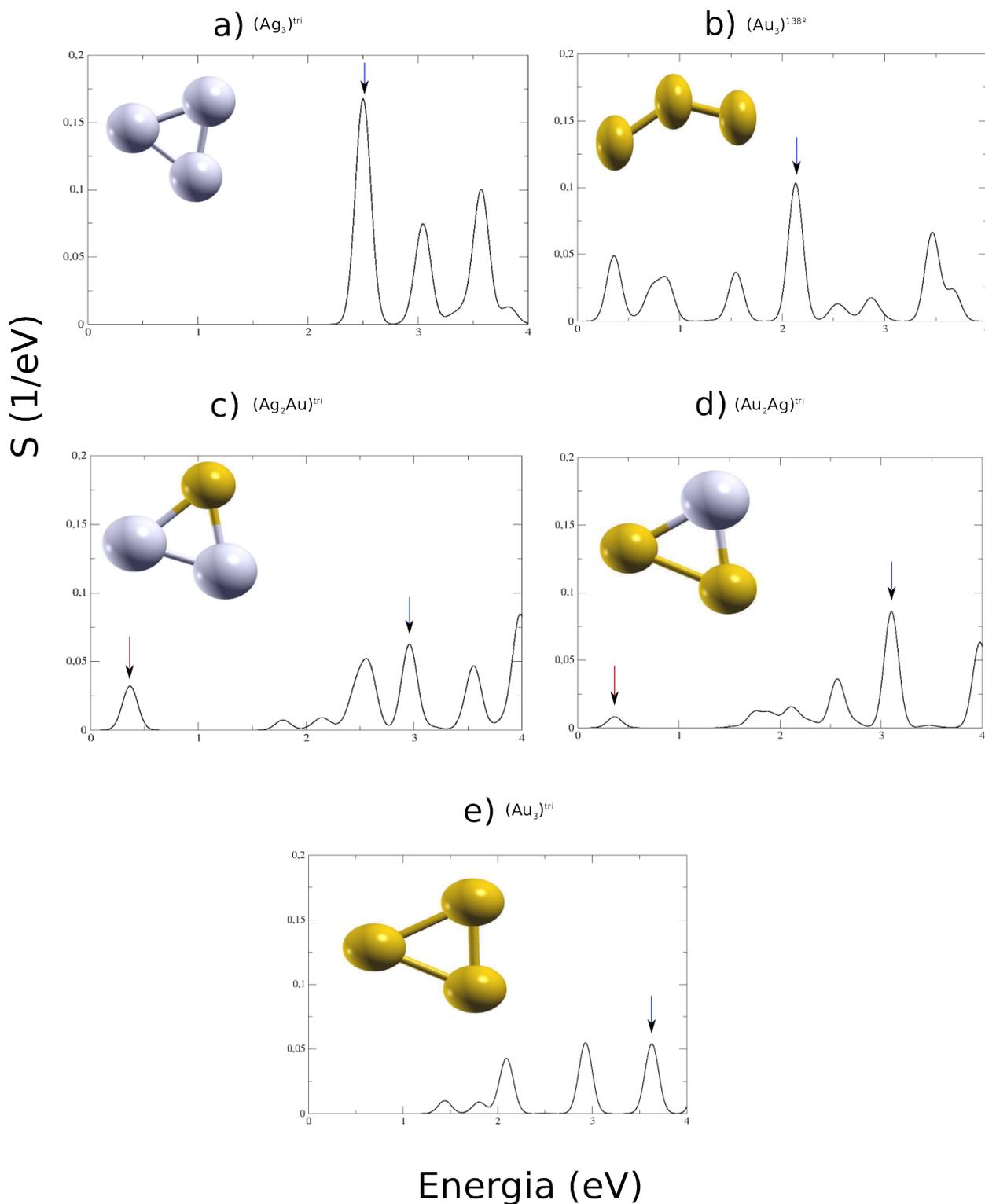


Figura 4.3: Espectros ópticos nanoaglomerados: a) $(Ag_3)^{tri}$, b) $(Au_3)^{1380}$, c) $(Ag_2Au)^{tri}$, d) $(Au_2Ag)^{tri}$, e) $(Au_3)^{tri}$. Observação: o espectro do nanoaglomerado $(Ag_3)^{tri}$ está presente a título de comparação. Obs.: As setas serão discutidas no tópico referente aos níveis de energia.

resultados teóricos já publicados.

Para o aglomerado de ouro com um ângulo de 138° entre os átomos, $(Au_3)^{138^\circ}$, foi observado um pico pronunciado localizado em $2,14\text{ eV}$ (amarelo), figura 4.3 b, com espectro deslocado em comparação ao espectro publicado em estudos teóricos com formalismo TDDFT, no qual o pico mais intenso é em $2,63\text{ eV}$ (azul) [8]. Em contraste com o aglomerado de prata, picos de intensidade considerável podem ser observados na região do infravermelho para este aglomerado. Isto sugere a utilização de medidas de absorção nessa região do espectro para identificar a composição desses tipos de aglomerados. Ou seja, em sistemas onde pode-se formar aglomerados de Ag, Au e mistos $Ag - Au$, sinal de absorção em infravermelho descartaria a estrutura de Ag_3 , por exemplo.

O aglomerado misto com geometria triangular $(Ag_2Au)^{tri}$ apresentou, na região da luz visível, dois picos mais pronunciados, sendo o mais intenso localizado por volta de $2,96\text{ eV}$ (violeta), e o outro, de intensidade próxima à do primeiro, localizado em aproximadamente $2,56\text{ eV}$ (azul), figura 4.3 c. Já para o caso do aglomerado $(Au_2Ag)^{tri}$, o pico mais pronunciado na região do visível localiza-se em torno de $2,57\text{ eV}$ (azul), figura 4.3 d.

As diferenças entre os espectros dos aglomerados mistos entre $3,00\text{ eV}$ e $4,00\text{ eV}$ possibilitam a obtenção de informações acerca da estequiometria da estrutura. Em especial, a absorção quase nula do $(Au_2Ag)^{tri}$ por volta de $3,50\text{ eV}$ é um indicativo de que, por meio da análise dos espectros, é possível diferenciar a estequiometria das duas estruturas. No caso dos aglomerados monoatômicos é possível fazer uma discriminação da espécie atômica, uma vez que a intensidade dos picos de absorção da estrutura de prata em torno de $2,50\text{ eV}$ e $3,00\text{ eV}$ é bem maior do que no caso do aglomerado somente de ouro. A intensa absorção do $(Au_3)^{138^\circ}$ na região da radiação infravermelha também é um diferencial, já que absorção em tal faixa não ocorre para o aglomerado $(Ag_3)^{tri}$. Assim, é possível identificar os NAs, pois a absorção na região da luz verde é mais intensa no aglomerado $(Ag_3)^{tri}$, enquanto que a observação de absorção no infravermelho indica se tratar do $(Au_3)^{138^\circ}$.

Por outro lado, os pares de base do DNA, como pode ser visto na figura 4.4, não absorvem radiação no visível, indicando que as estruturas espectrais nessa região se devem à formação dos complexos do DNA com os aglomerados.

As figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram as configurações dos complexos DNA:NAs que foram otimizados juntamente com seus respectivos espectros de absorção. Conforme pode ser visto, a posição relativa entre o par de bases e os aglomerados afeta consideravelmente o espectro de absorção, e, em especial, a região do visível.

A análise dos espectros relativos à interação entre o $(Ag_3)^{tri}$ e os nucleotídeos permite verificar o surgimento de picos na região do infravermelho ausentes nos subsistemas. Também é possível observar um deslocamento do pico visível, originalmente (no aglomerado isolado) localizado em $2,51\text{ eV}$ para aproximadamente $2,20\text{ eV}$, ou seja, do azul para o verde.

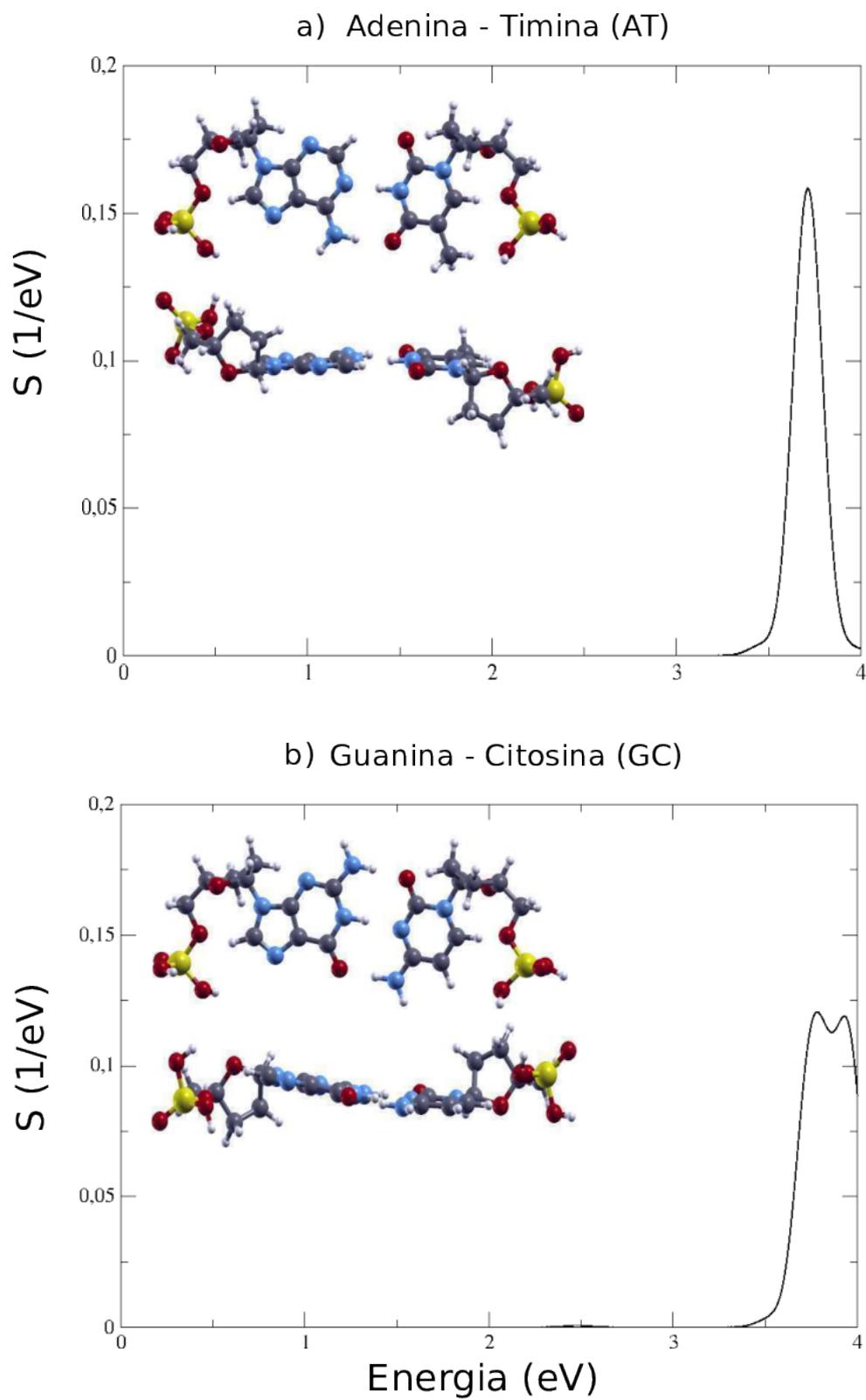


Figura 4.4: Espectros ópticos dos pares de base do DNA: a) par *AT*, b) par *GC*. Vistas de cima e de lado.

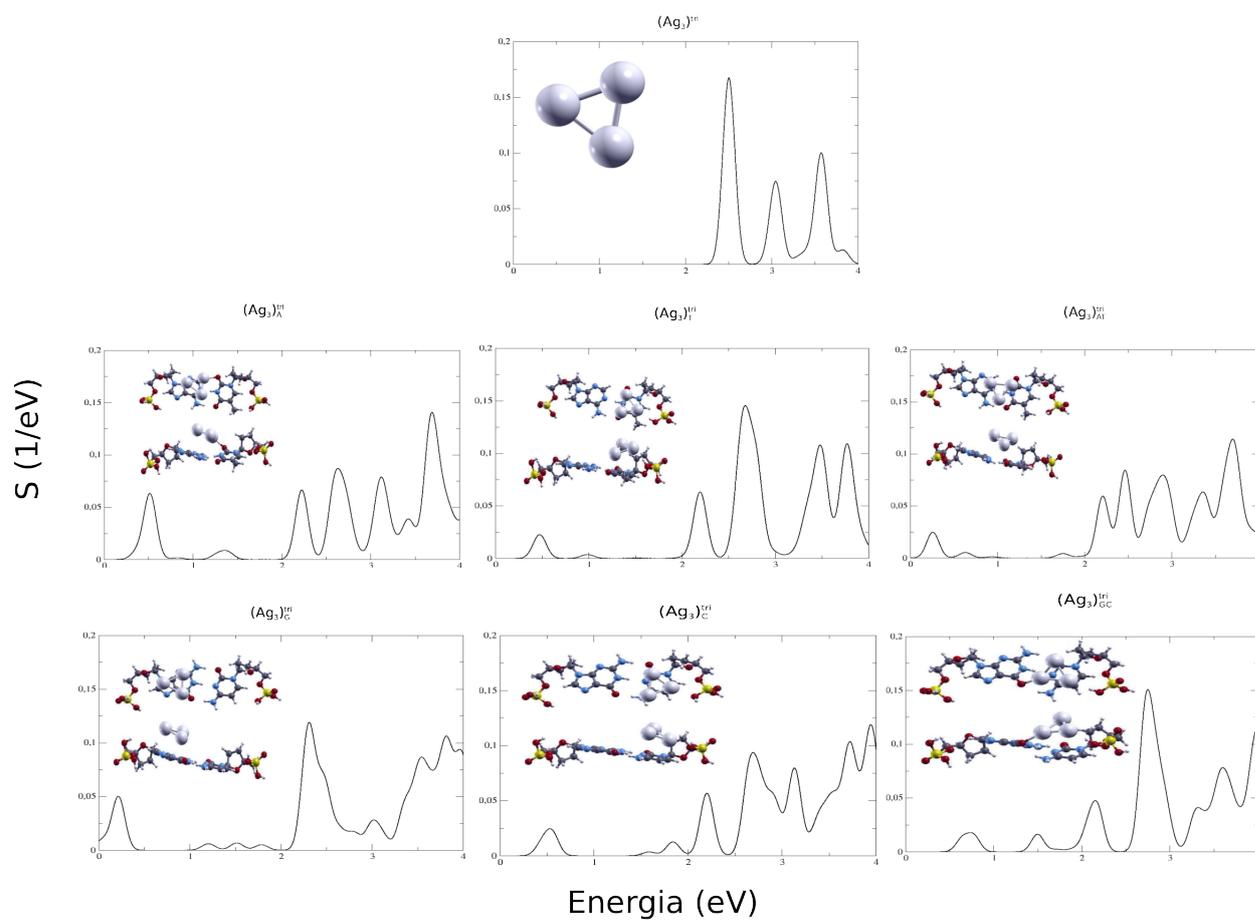


Figura 4.5: Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Ag_3)^{tri}$.

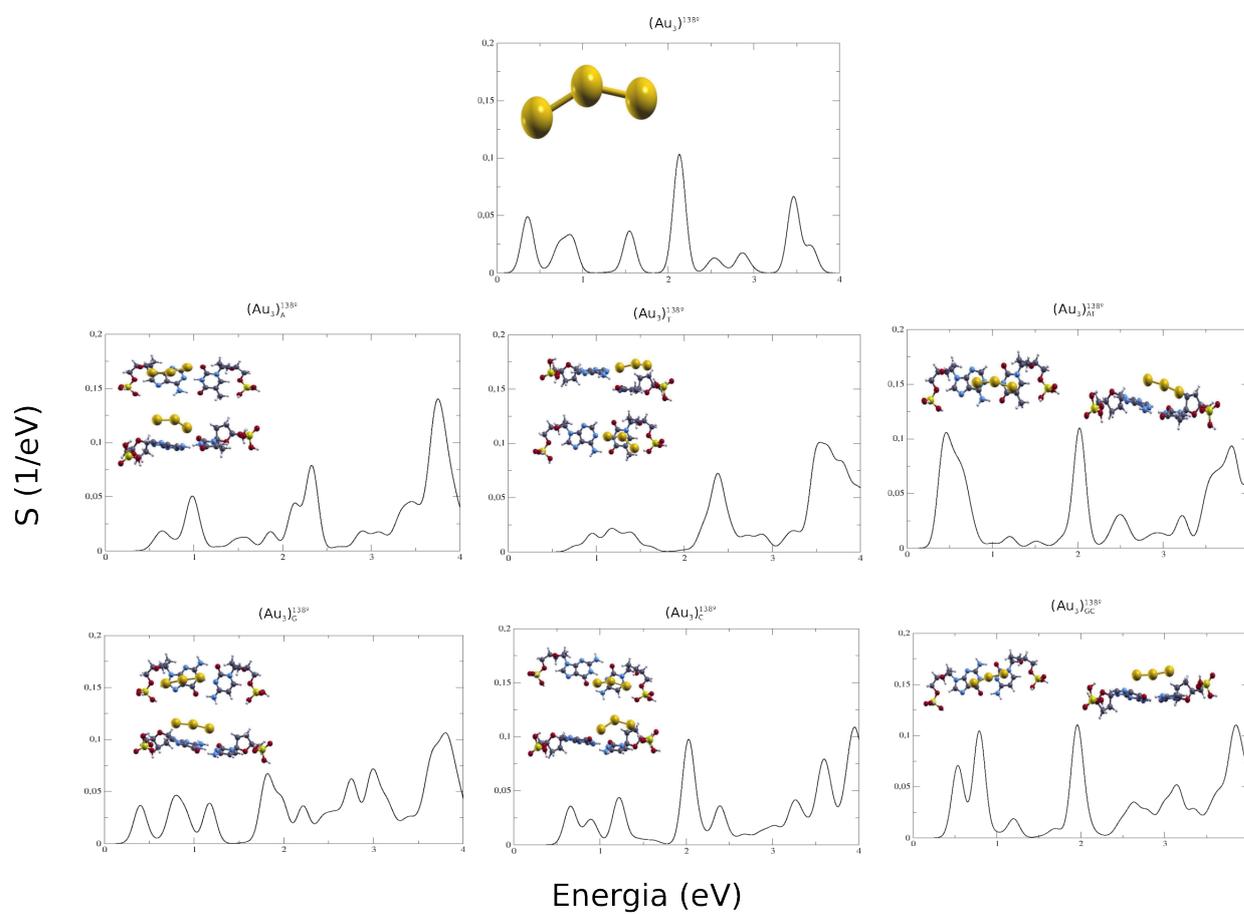


Figura 4.6: Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Au_3)^{1380}$.

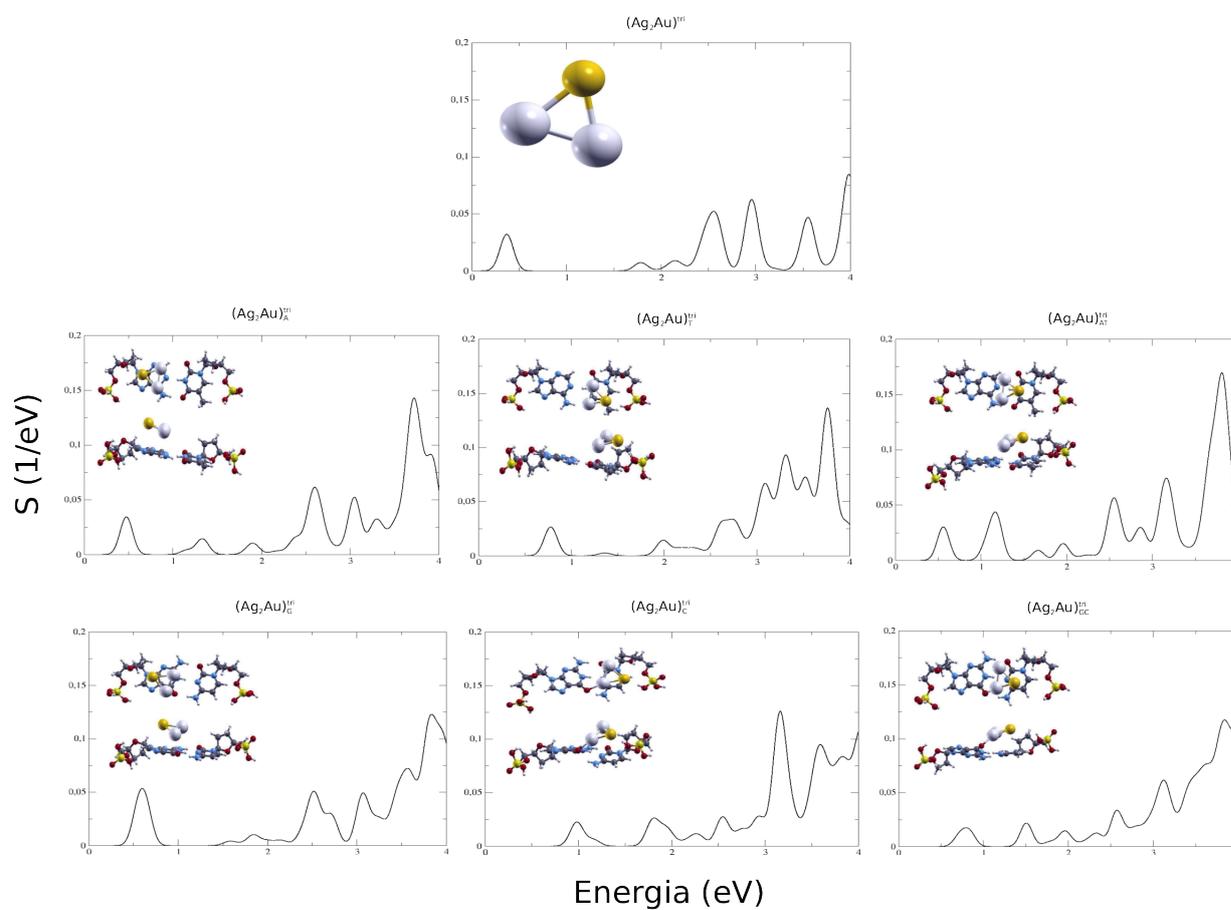
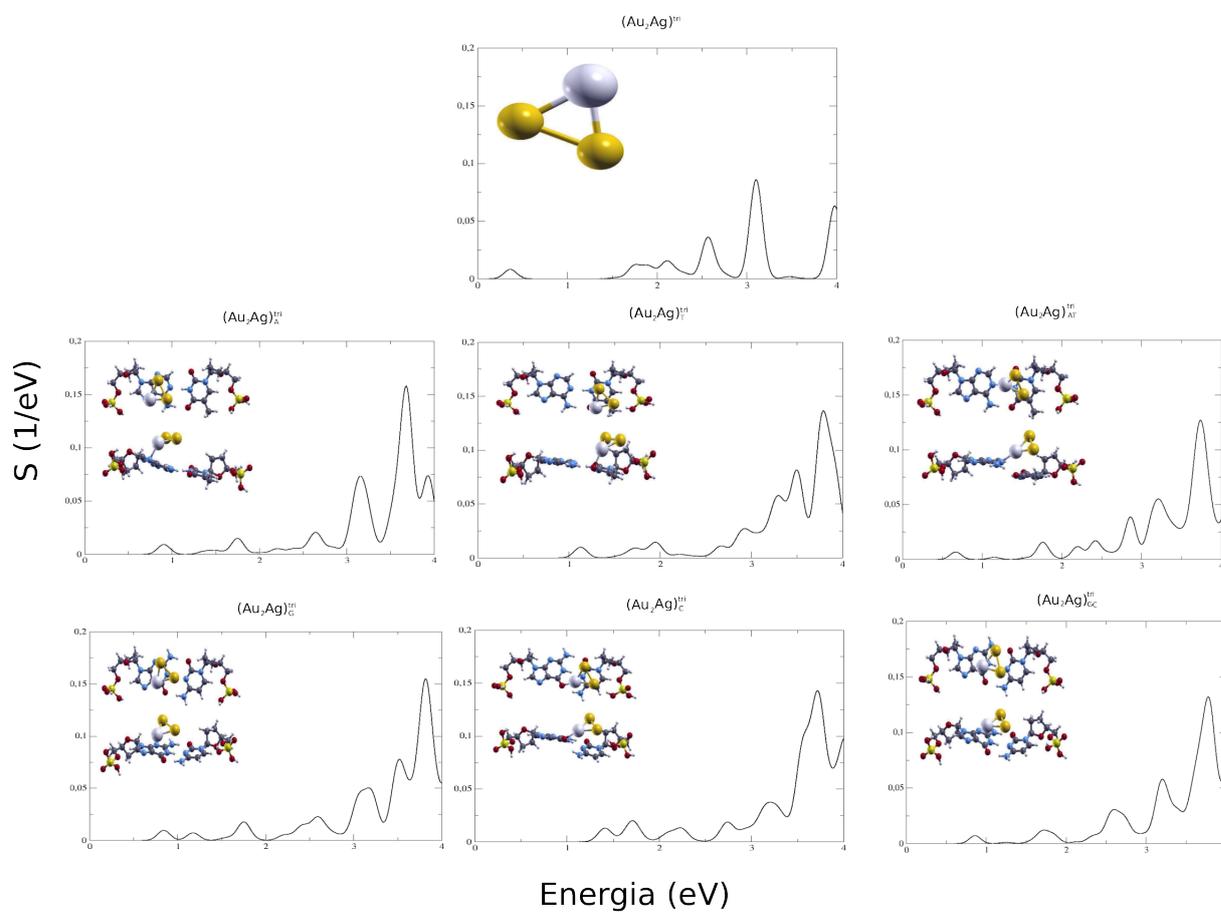


Figura 4.7: Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Ag_2Au)^{tri}$.

Figura 4.8: Espectros ópticos dos complexos DNA: $(Au_2Ag)^{tri}$.

Uma intensificação do sinal de absorção em infravermelho é observada nos espectros dos complexos formados pelo $(Au_3)^{138^0}$ e os pares de base quando o aglomerado se encontra sobre as pontes de hidrogênio, tanto para o complexo formado com o par GC quanto para o complexo formado pelo par AT, como pode ser verificado na figura 4.6. Esses espectros mostram ainda que quando o aglomerado está ligado à timina, a absorção no intervalo equivalente ao vermelho (1,65 eV - 2,00 eV) é praticamente suprimida.

A figura 4.8 mostra os espectros dos complexos formados com o aglomerado misto $(Au_2Ag)^{tri}$. A comparação do espectro dos complexos formados com este aglomerado com o espectro do aglomerado isolado mostra um deslocamento de um pico localizado originalmente (no aglomerado isolado) no infravermelho profundo para o infravermelho próximo. Isso ocorre em quase todos complexos, a exceção é o complexo no qual o $(Au_2Ag)^{tri}$ se encontra sobre a citosina, que é o complexo energeticamente mais estável deste grupo. Nesse caso, o referido pico é deslocado para o infravermelho próximo/vermelho visível.

O complexo $(Ag_2Au)^{tri}$ também apresenta um pico no infravermelho profundo, como mostrado na figura 4.7, e a interação com o DNA provoca o deslocamento desse pico em direção ao infravermelho próximo. Nesse caso, há também a intensificação da absorção na região do vermelho quando o complexo $(Ag_2Au)^{tri}$ está sobre a citosina.

4.4 Níveis de Energia e Transições Ópticas

É possível identificar os níveis de energia envolvidos em algumas transições ópticas de interesse neste trabalho comparando-se os gráficos de níveis de energia com espectros de absorção.

Os gráficos de níveis de energia dos nanoaglomerados isolados mostram que em todos os casos há um estado semi ocupado em E_F ($E = 0$), que corresponde ao nível de Fermi, conforme pode ser visto na figura 4.9. Isso é decorrente do fato dos nanoaglomerados possuírem um número ímpar de elétrons.

Embora o enfoque deste trabalho seja os autovalores e espectros dos nanoaglomerados energeticamente mais estáveis, será comparado o gráfico dos autovalores da prata triangular com o do ouro também triangular (que não é a estrutura de menor energia para o Au_3) para identificar as diferenças entre os efeitos da geometria e das espécies químicas.

Os autoestados iniciais e finais de algumas transições ópticas mostradas na figura 4.9 estão indicados por flechas azuis e vermelhas. Essas transições também foram assinaladas nos espectros mostrados na figura 4.3.

Comparando-se tanto os espectros quanto os autovalores de energia dos aglomerados de mesma simetria com átomos diferentes, $(Au_3)^{tri}$ e $(Ag_3)^{tri}$, pode ser verificada a identidade dos espectros, que são bem diferentes entre si. Isso era esperado, já que mesmo em nível atômico o espectro de absorção é uma “assinatura” do elemento. Por outro lado, pode ser observada a importância da geometria na formação de espectros de mesma estequiometria

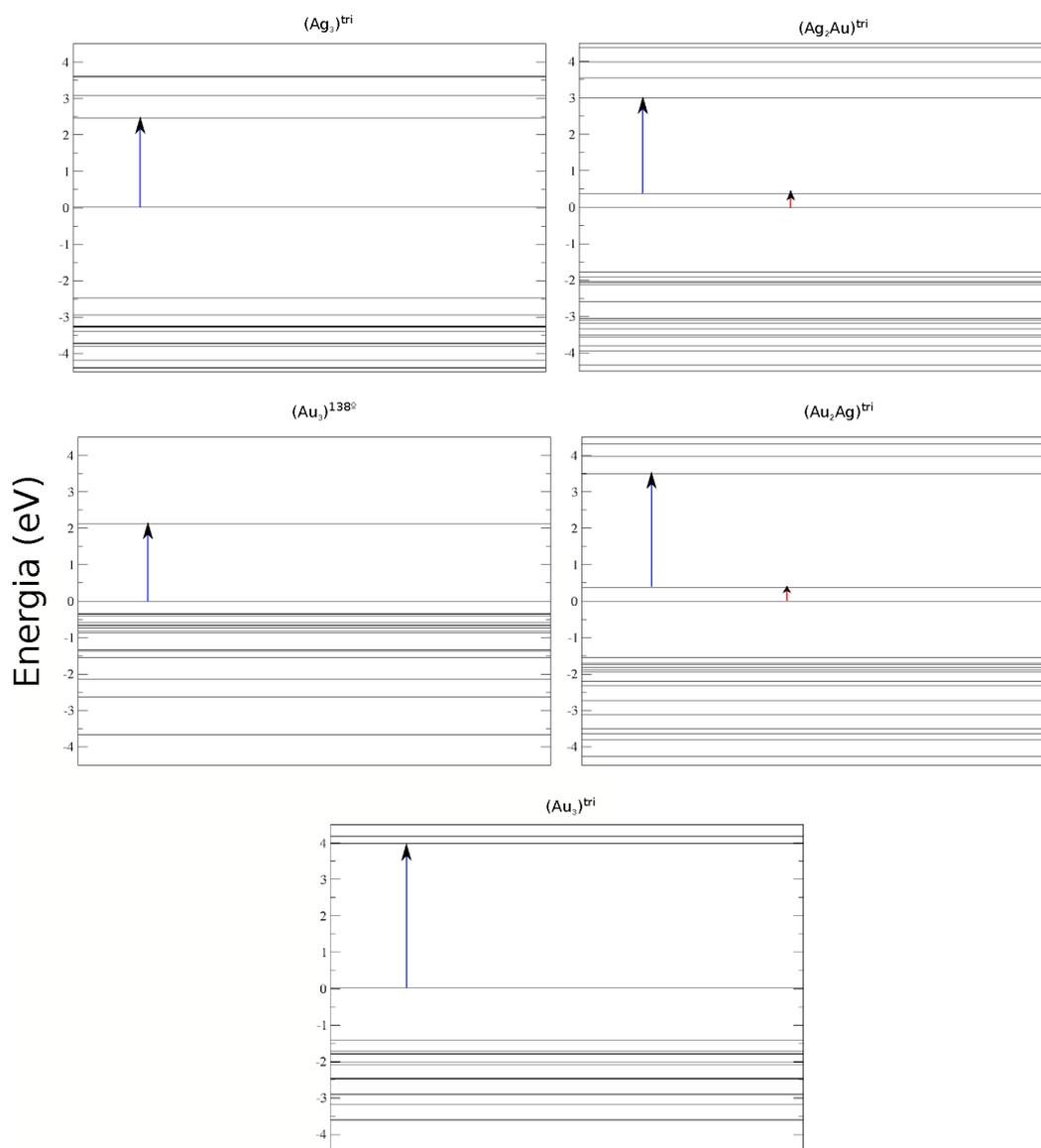


Figura 4.9: Níveis de energia dos nanoaglomerados. O nível de Fermi se encontra no zero.

e tipo atômico. Analisando os espectros do $(Au_3)^{tri}$ e do $(Au_3)^{138^0}$, nota-se que a estrutura espectral do $(Au_3)^{138^0}$ é bem mais complexa do que a do $(Au_3)^{tri}$ no intervalo considerado. Isso decorre do fato do $(Au_3)^{138^0}$ ter menor simetria do que o $(Au_3)^{tri}$.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho apresenta o estudo de geometria, estabilidade energética e propriedades óticas de complexos formados por nanoaglomerados triatômicos de prata, de ouro e mistos ligados aos pares de base do DNA, tanto do tipo adenina-timina quanto guanina-citosina. O estudo da estabilidade energética dos nanoaglomerados isolados por meio de cálculos utilizando a metodologia DFT aponta a geometria triangular como a preferencial para as estruturas mistas e também para as somente de prata. No entanto, para o sistema de ouro puro, a geometria de menor energia é aquela onde os átomos formam um ângulo de 138° entre si.

Os cálculos mostram que, de forma geral, os nanoaglomerados se ligam mais fortemente ao par guanina-citosina, sendo que as estruturas com predomínio de átomos de ouro possuem maior estabilidade quando ligadas à citosina, enquanto as estruturas com predomínio de prata possuem maior afinidade com as pontes de hidrogênio do par GC.

Os espectros referentes ao aglomerado somente de prata, $(Ag_3)^{tri}$, apresenta boa concordância com espectros obtidos experimentalmente e também por meio de cálculos DFT dependentes do tempo, isto é, cálculos TDDFT. Já o espectro do aglomerado somente de ouro, $(Au_3)^{138^\circ}$, quando comparado com resultados TDDFT, apresenta-se deslocado para ao infravermelho. Essas comparações mostram que a metodologia utilizada é razoável para o estudo qualitativo das propriedades óticas desses sistemas.

De forma geral, todos os aglomerados que possuem átomos de ouro em sua composição absorvem radiação na faixa correspondente ao infravermelho, enquanto que o aglomerado somente de prata, não. No entanto, ao formar complexos com o DNA, isto é, complexos DNA: $(Ag_3)^{tri}$, pode ser observado o surgimento de picos nessa região do espectro. Tal característica é então a principal “assinatura” da interação entre $(Ag_3)^{tri}$ e o DNA, o que sugere uma maneira de identificar o aglomerado puro de prata via medidas de absorção óptica.

Com relação aos nanoaglomerados mistos, os cálculos DFT sugerem que medidas de absorção podem ser usadas para determinar a estequiometria das estruturas, uma vez que diferenças significativas foram observadas. Na região correspondente ao ultravioleta,

o aglomerado $(Ag_2Au)^{tri}$ apresenta um pico de absorção por volta de $3,5 eV$, enquanto a estrutura $(Au_2Ag)^{tri}$ possui absorção praticamente nula para essa energia. Outra peculiaridade do $(Ag_2Au)^{tri}$ é apresentar um pico no infravermelho profundo que, após a interação com o DNA, desloca-se em direção ao infravermelho próximo. E, especialmente no caso em que há interação com a citosina, ou seja, formação do complexo $(Ag_2Au)_C^{tri}$, ocorre também intensificação da absorção na região do vermelho.

Apêndice

O Princípio Variacional

Por meio do princípio variacional, é possível calcular a energia E_0 do estado fundamental de um sistema descrito por um hamiltoniano \hat{H} sem, contudo, ser necessário resolver a equação de Schrödinger.

Dada uma função de onda normalizada Φ , com condições de contorno apropriadas, o valor esperado do hamiltoniano é o limite superior para a energia do estado fundamental. Matematicamente, se:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1, \quad (5.1)$$

então:

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle. \quad (5.2)$$

A demonstração do princípio acima é feita considerando-se que as autofunções ϕ_n de \hat{H} formam um conjunto completo, possibilitando, assim, expressar Φ como uma combinação linear delas. Ou seja:

$$\Phi = \sum_n c_n \phi_n, \quad (5.3)$$

com :

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n. \quad (5.4)$$

Dada a normalização:

$$1 = \langle \Phi | \Phi \rangle = \left\langle \sum_m c_m \phi_m \left| \sum_n c_n \phi_n \right. \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2. \quad (5.5)$$

Além disso:

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_m c_m \phi_m \left| \hat{H} \right| \sum_n c_n \phi_n \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* E_n c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2. \quad (5.6)$$

Como, por definição, a energia do estado fundamental é o autovalor mais baixo, $E_0 \leq E_n$ e, conseqüentemente:

$$\langle \hat{H} \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0. \quad (5.7)$$

Bibliografia

- [1] Yeh, H. C., Sharma, J., Shih, I. M., Vu, D. M., Martinez, J. S., & Werner, J. H. (2012). A fluorescence light-up Ag nanocluster probe that discriminates single-nucleotide variants by emission color. *Journal of the American Chemical Society*, 134(28), 11550-11558.
- [2] Ma, K., Cui, Q., Liu, G., Wu, F., Xu, S., & Shao, Y. (2011). DNA abasic site-directed formation of fluorescent silver nanoclusters for selective nucleobase recognition. *Nanotechnology*, 22(30), 305502.
- [3] Han, B., & Wang, E. (2011). Oligonucleotide-stabilized fluorescent silver nanoclusters for sensitive detection of biothiols in biological fluids. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 2585-2589.
- [4] Yeh, H. C., Sharma, J., Han, J. J., Martinez, J. S., & Werner, J. H. (2010). A DNA—Silver nanocluster probe that fluoresces upon hybridization. *Nano letters*, 10(8), 3106-3110.
- [5] Chen, W. Y., Lan, G. Y., & Chang, H. T. (2011). Use of fluorescent DNA-templated gold/silver nanoclusters for the detection of sulfide ions. *Analytical chemistry*, 83(24), 9450-9455.
- [6] Idrobo, J. C., Ögüt, S., & Jellinek, J. (2005). Size dependence of the static polarizabilities and absorption spectra of Ag n ($n= 2-8$) clusters. *Physical Review B*, 72(8), 085445.
- [7] Ögüt, S., Idrobo, J. C., Jellinek, J., & Wang, J. (2006). Structural, electronic, and optical properties of noble metal clusters from first principles. *Journal of Cluster Science*, 17(4), 609-626.
- [8] Idrobo, J. C., Walkosz, W., Yip, S. F., Ögüt, S., Wang, J., & Jellinek, J. (2007). Static polarizabilities and optical absorption spectra of gold clusters (Au_n , $n= 2-14$ and 20) from first principles. *Physical Review B*, 76(20), 205422.

- [9] Aktuerk, O. U., Gülseren, O., & Tomak, M. (2009). Vibrational modes in small Ag n, Au n clusters: a first principle calculation. *International Journal of Modern Physics B*, 23(31), 5819-5834.
- [10] Shang, L., Dong, S., & Nienhaus, G. U. (2011). Ultra-small fluorescent metal nano-clusters: synthesis and biological applications. *Nano Today*, 6(4), 401-418.
- [11] Petty, J. T., Zheng, J., Hud, N. V., & Dickson, R. M. (2004). DNA-templated Ag nanocluster formation. *Journal of the American Chemical Society*, 126(16), 5207-5212.
- [12] Watson, J. D., & Crick, F. H. (1953). Molecular structure of nucleic acids. *Nature*, 171(4356), 737-738.
- [13] Taubes, G. (1997). Double helix does chemistry at a distance—but how?. *Science*, 275(5305), 1420-1421.
- [14] Lewis, F. D., Wu, T., Zhang, Y., Letsinger, R. L., Greenfield, S. R., & Wasielewski, M. R. (1997). Distance-dependent electron transfer in DNA hairpins. *Science*, 277(5326), 673-676.
- [15] De Pablo, P. J., Moreno-Herrero, F., Colchero, J., Herrero, J. G., Herrero, P., Baró, A. M., ... & Artacho, E. (2000). Absence of dc-Conductivity in λ -DNA. *Physical review letters*, 85(23), 4992.
- [16] Tran, P., Alavi, B., & Gruner, G. (2000). Charge transport along the λ -DNA double helix. *Physical Review Letters*, 85(7), 1564.
- [17] Fink, H. W., & Schönenberger, C. (1999). Electrical conduction through DNA molecules. *Nature*, 398(6726), 407-410.
- [18] Alexandre, S. S., Artacho, E., Soler, J. M., & Chacham, H. (2003). Small polarons in dry DNA. *Physical review letters*, 91(10), 108105.
- [19] Alexandre, S. S., Soler, J. M., Seijo, L., & Zamora, F. (2006). Geometry and electronic structure of M-DNA (M= Zn ²⁺, Co ²⁺, and Fe ²⁺). *Physical Review B*, 73(20), 205112.
- [20] Richards, C. I., Choi, S., Hsiang, J. C., Antoku, Y., Vosch, T., Bongiorno, A., ... & Dickson, R. M. (2008). Oligonucleotide-stabilized Ag nanocluster fluorophores. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5038-5039.
- [21] Enkin, N., Sharon, E., Golub, E., & Willner, I. (2014). Ag nanocluster/DNA hybrids: functional modules for the detection of nitroaromatic and RDX explosives. *Nano letters*, 14(8), 4918-4922.

- [22] Szabo, A. (1982). NS Ostlund Modern quantum chemistry. McMillan, New York.
- [23] Hagedorn, G. A., & Joye, A. (2007). Born–Oppenheimer Approximations. Spectral Theory and Mathematical Physics: Quantum field theory, statistical mechanics, and nonrelativistic quantum systems, 76, 203.
- [24] Hartree, D. R. (1947). The calculation of atomic structures. Reports on Progress in Physics, 11, 113.
- [25] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864.
- [26] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.
- [27] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7), 566.
- [28] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865.
- [29] Langbein, D. (1974). Theory of van der Waals Attraction. In Springer tracts in modern physics (pp. 1-139). Springer Berlin Heidelberg.
- [30] Ortmann, F., Bechstedt, F., & Schmidt, W. G. (2006). Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. Physical Review B, 73(20), 205101.
- [31] Román-Pérez, G., & Soler, J. M. (2009). Efficient implementation of a van der Waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes. Physical review letters, 103(9), 096102.
- [32] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C., & Lundqvist, B. I. (2004). Van der Waals density functional for general geometries. Physical review letters, 92(24), 246401.
- [33] Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letters, 43(20), 1494.
- [34] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter. *Phys. Rev. Lett. B.* 26, 4199 (1982).
- [35] Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Physical review B, 43(3), 1993.
- [36] Kleinman, L., & Bylander, D. M. (1982). Efficacious form for model pseudopotentials. Physical Review Letters, 48(20), 1425.

- [37] Ordejón, P., Artacho, E., & Soler, J. M. (1996). Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16), R10441.
- [38] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745.
- [39] Sánchez-Portal, D., Ordejon, P., Artacho, E., & Soler, J. M. (1997). Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5), 453-461.
- [40] Fowles, G. R. *Introduction to Modern Optics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1975). Chap, 5, 123.
- [41] Cohen-Tannoudji, C., & Diu, B. (1977). *Laloe, Quantum mechanics. Vol. 1*, Hermann and John Wiley & Sons.
- [42] Huang, X., El-Sayed, I. H., Qian, W., & El-Sayed, M. A. (2006). Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6), 2115-2120.
- [43] Hainfeld, J. F., Slatkin, D. N., & Smilowitz, H. M. (2004). The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice. *Physics in medicine and biology*, 49(18), N309.
- [44] Wu, D., Zhang, X. D., Liu, P. X., Zhang, L. A., Fan, F. Y., & Guo, M. L. (2011). Gold nanostructure: fabrication, surface modification, targeting imaging, and enhanced radiotherapy. *Current Nanoscience*, 7(1), 110-118.
- [45] Pitchiaya, S., & Krishnan, Y. (2006). First blueprint, now bricks: DNA as construction material on the nanoscale. *Chemical Society Reviews*, 35(11), 1111-1121.
- [46] Liu, G., Shao, Y., Ma, K., Cui, Q., Wu, F., & Xu, S. (2012). Synthesis of DNA-templated fluorescent gold nanoclusters. *Gold Bulletin*, 45(2), 69-74.
- [47] Zhang, X. D., Guo, M. L., Wu, D., Liu, P. X., Sun, Y. M., Zhang, L. A., ... & Fan, F. Y. (2011). First-principles investigation of Ag-doped gold nanoclusters. *International journal of molecular sciences*, 12(5), 2972-2981.
- [48] Antoku, Y., Hotta, J. I., Mizuno, H., Dickson, R. M., Hofkens, J., & Vosch, T. (2010). Transfection of living HeLa cells with fluorescent poly-cytosine encapsulated Ag nanoclusters. *Photochemical & photobiological sciences*, 9(5), 716-721.

- [49] Yu, J., Choi, S., Richards, C. I., Antoku, Y., & Dickson, R. M. (2008). Live cell surface labeling with fluorescent Ag nanocluster conjugates. *Photochemistry and photobiology*, 84(6), 1435-1439.
- [50] Soto-Verdugo, V., Metiu, H., & Gwinn, E. (2010). The properties of small Ag clusters bound to DNA bases. *The Journal of chemical physics*, 132(19), 195102.
- [51] Lobato, Raphael Longuinhos Monteiro. *Estrutura Eletrônica e Estabilidade de α -Grafinos; Absorção óptica em Marcadores Biológicos; Domínios de Potenciais Eletrostáticos na Superfície de Grafite*, 2015. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2015.