



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

Absorção Ótica de Nanoestruturas Baseadas em Silício:  
Simulação *Ab Initio* com Inclusão de Correções de  
Muitos Corpos via a Aproximação *GW*

**Maria Isabel Almeida de Oliveira**

Orientador: Roberto Rivelino de Melo Moreno

SALVADOR - BA

ABRIL DE 2014

Maria Isabel Almeida de Oliveira

Absorção Ótica de Nanoestruturas Baseadas em Silício: Simulação *Ab Initio* com Inclusão de Correções de Muitos Corpos via a Aproximação *GW*

*Tese de doutorado apresentada junto ao Programa de Pós-Graduação em Física da **Universidade Federal da Bahia**, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno e co-orientação do Prof. Dr. Fernando de Brito Mota, para a obtenção do título de Doutor.*

SALVADOR - BA

ABRIL DE 2014

O48

Oliveira, Maria Isabel Almeida de  
Absorção ótica de nanoestruturas baseadas em silício: Simulação Ab Initio com inclusão de correções de muitos corpos via aproximação GW/ por Maria Isabel Almeida de Oliveira.- 2014.  
116f. : il. + Anexos.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2014.

1. Física. 2. Absorção sólida. 3. Nanoestrutura I. Moreno, Roberto Rivelino Melo. II. Mota, Fernando de Brito. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Instituto Física.

CDU 53

*Dedico este trabalho ao  
presente mais lindo que  
Deus me deu: meus Pais.*

# Agradecimentos

A Deus pelo amor e por tudo mais.

A minha família maravilhosa, em especial a minha mãe pelo amor incomparável, pelo cuidado, dedicação, motivação, pelas palavras de sabedoria e pelas orações.

Ao meu orientador Prof. Roberto Rivelino pelo convite para trabalhar com ele aqui na UFBA e por tornar esta tese uma realidade. Ser orientada por um pesquisador tão comprometido com a ciência é um privilégio.

Ao Prof. Fernando de Brito Mota pela co-orientação. Sua experiência foi muito importante para conclusão do meu trabalho, me orientou em muitas situações e sempre me ajudou no entendimento de questões físicas relevantes e na solução de problemas computacionais.

Ao Prof. Gustavo Martini Dalpian, meu orientador de mestrado, com o qual eu aprendi muito e esse aprendizado se propagou em todas as etapas do meu doutorado. Seu encorajamento foi muito importante no meu mestrado e continuou sendo importante no meu doutorado; sempre lembrei de suas palavras de incentivo. Você é um exemplo de excelente orientador!

Ao Prof. Gueorgui K. Gueorguiev, meu orientador durante o período de doutorado sanduíche na Universidade de Linköping, por facilitar minha estadia na Suécia, providenciando tudo que era necessário para o desenvolvimento do meu trabalho.

A todos os professores e funcionários da UFBA.

Aos amigos Eduardo, Aninha, Maira, Tamila, Dulce, Aline e Luanna pelo suporte nos momentos mais difíceis dos meus 4 anos de doutorado aqui em Salvador. Obrigada pela amizade e pelos momentos maravilhosos de alegria.

As minhas amigas Eliade e Isis, pela amizade que rompe a distância e se mantém firme. Obrigada pelo carinho e confiança.

A minha amiga Geisa, minha psicóloga, companheira fiel e cúmplice. Só você sabe o que sinto! Sua amizade é um tesouro preciosíssimo.

A Vitor pelo suporte emocional, pelas discussões sobre meu trabalho, pelo incentivo e motivação nos momentos finais do meu doutorado. Obrigada por sua presença carinhosa na minha vida, sempre gentil, sempre prestativo. Tenho a sorte de encontrar no mesmo homem o namorado e o melhor amigo.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram ao longo dos meus estudos, aos amigos e professores da UESB e UESC.

A UFBA, FAPESB e CNPq pelo apoio financeiro. A CAPES pela bolsa de estudos. Ao Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior (PDSE), pelo suporte financeiro durante o período do meu doutorado sanduíche na Suécia.

Ao STINT - *the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education - Project YR2009-7017 : Developing a flexible theoretical approach for designing inherently nanostructured and cluster-assembled materials.*

*"Onde está sabedoria que nós perdemos no conhecimento?"*

( **T. S. Eliot** )

# Sumário

<b>Agradecimento</b>	<b>ii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>Resumo</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>4</b>
1.1 Propriedades óticas de materiais nanoestruturados . . . . .	4
1.2 Compostos contendo interação entre silício e carbono . . . . .	6
1.3 Agregados de silício e pontos quânticos . . . . .	10
1.4 Agregados de silício contendo metais de transição . . . . .	12
1.5 Desafios para teoria e simulação computacional de propriedades óticas . . .	15
1.5.1 Limitações da teoria do funcional da densidade - DFT . . . . .	15
1.5.2 Teoria do funcional da densidade dependente do tempo - TDDFT .	16



1.5.3	A aproximação $GW$ e equação de Bethe-Salpeter (BSE) . . . . .	16
1.6	Organização da Tese . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>19</b>
2.1	O problema quântico de muitos corpos . . . . .	19
2.2	O método de quase-partícula (QP) . . . . .	25
2.2.1	Definição de quase-partícula . . . . .	25
2.2.2	A função de Green no contexto da mecânica quântica de muitos corpos	27
2.2.3	Cálculo de quase-partícula utilizando aproximação $GW$ . . . . .	31
2.2.4	A aproximação $GW$ com o método PAW . . . . .	32
2.3	Absorção ótica via a equação de Bethe-Salpeter (BSE) . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Propriedades Óticas de Nanoestruturas Derivadas de Silanos</b>	<b>37</b>
3.1	Introdução . . . . .	37
3.2	Detalhes Computacionais . . . . .	38
3.3	Resultados . . . . .	40
3.3.1	Estados eletrônicos e propriedades óticas . . . . .	40
3.3.2	Correção $GW_0$ para os <i>gaps</i> de energia . . . . .	48
3.3.3	Efeito de muitos corpos sobre o espectro de absorção ótica do $Si_7H_6(CH_3)_6$ . . . . .	50
3.4	Considerações Finais . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Metais de transição encapsulados por gaiolas de silício</b>	<b>55</b>
4.1	Introdução . . . . .	55
4.2	Detalhes Computacionais . . . . .	56

4.3	Resultados . . . . .	58
4.3.1	Propriedades estruturais, eletrônicas e óticas . . . . .	58
4.3.2	Correção $GW_0$ para os <i>gaps</i> de energia . . . . .	70
4.4	Considerações Finais . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>75</b>
<b>A</b>	<b>Teoria de Perturbação de Muitos Corpos</b>	<b>78</b>
A.1	O Hamiltoniano de muitos corpos no formalismo da segunda quantização .	78
A.2	Função de Green de uma partícula . . . . .	79
<b>B</b>	<b>As Equações de Hedin e a Aproximação <math>GW</math></b>	<b>85</b>
<b>C</b>	<b>A Equação de Bethe-Salpeter</b>	<b>88</b>
C.1	A equação de Bethe-Salpeter para a polarizabilidade irreduzível . . . . .	88
C.2	Conexão com as propriedades macroscópicas . . . . .	89
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>92</b>

# Lista de Figuras

1.1	Ilustração esquemática dos persila[n]stafanos <b>A</b> e a estrutura de carbono correspondente, [n]stafanos <b>B</b> . Figura retirada da referência [9]. . . . .	9
1.2	Representação esquemática dos três persila[n]stafanos, contendo 1, 2 e 3 gaiolas de silício, para $n=1,2,3$ , respectivamente. Figura retirada da referência [9]. . . . .	10
1.3	Prisma hexagonal com 12 átomos de Si encapsulando um metal de transição no seu centro. Para estruturas não distorcidas, as gaiolas de Si apresentam simetria $D_{6h}$ [66]. . . . .	13
1.4	Estrutura tipo Frank-Kasper, com simetria $C_{3v}$ , correspondendo as geometrias dos agregados $M@Si_{16}$ ( $M = \text{Ti, Zr e Hf}$ ) [60]. . . . .	13
2.1	Esquema ilustrando a) os elétrons “nus” interagindo fortemente, e b) as quase-partículas, ou seja, o conjunto elétron “nu” mais a carga positiva que o cerca, interagindo fracamente. . . . .	26
3.1	Estruturas otimizadas dos silanos: a) $Si(CH_3)_4$ ; b) $Si_4(CH_3)_8$ ; e c) $Si_8(CH_3)_8$ .	41

3.2	Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do $Si(CH_3)_4$ , $Si_4(CH_3)_8$ e $Si_8(CH_3)_8$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi. . . . .	43
3.3	Estruturas otimizadas dos persilastafanos: a) $Si_7H_6(CH_3)_6$ ; e b) $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ . . . . .	44
3.4	Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do $Si_7H_6(CH_3)_8$ e $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi. . . . .	45
3.5	Espectros de absorção do $Si(CH_3)_4$ , $Si_4(CH_3)_8$ e $Si_8(CH_3)_3$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias. . . . .	46
3.6	Espectros de absorção do $Si_7H_6(CH_3)_6$ e $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias. . . . .	47
3.7	Variação do <i>gap</i> $GW$ em função da concentração de silício. Comparação entre todos os sistemas derivados de silanos. . . . .	49
3.8	Espectros de absorção ótica do $SiH_4$ . Três níveis de teoria são comparados: RPA (linha azul); aproximação $GW$ (linha preta); e inclusão da interação elétron-buraco via solução da equação de Bethe-Salpeter (linha vermelha). . . . .	51
3.9	Espectros de absorção ótica do $Si_7H_6(CH_3)_6$ . Três níveis de teoria são comparados: RPA (linha azul); aproximação $GW$ (linha preta); e inclusão da interação elétron-buraco via solução da equação de Bethe-Salpeter (linha vermelha). . . . .	52
4.1	(a) Estrutura hexagonal tipo gaiola ( $D_{6h}$ ) dos agregados $M@Si_{12}$ . Estrutura tipo Frank-Kasper ( $C_{3v}$ ) dos agregados $M@Si_{16}$ . . . . .	59

4.2	Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do $Ti@Si_{12}$ , $Zr@Si_{12}$ , $Hf@Si_{12}$ e $Pd@Si_{12}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi. . . . .	64
4.3	Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do $Cr@Si_{12}$ , $Mo@Si_{12}$ , $Ru@Si_{12}$ e $Os@Si_{12}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi. . . . .	65
4.4	Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do $Ti@Si_{16}$ , $Zr@Si_{16}$ e $Hf@Si_{16}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi. . . . .	66
4.5	Espectros de absorção do $Ti@Si_{12}$ , $Zr@Si_{12}$ , $Hf@Si_{12}$ e $Pd@Si_{12}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias. . . . .	68
4.6	Espectros de absorção do $Cr@Si_{12}$ , $Mo@Si_{12}$ , $Ru@Si_{12}$ e $Os@Si_{12}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias. . . . .	69
4.7	Espectros de absorção do $Ti@Si_{16}$ , $Zr@Si_{16}$ e $Hf@Si_{16}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias. . . . .	69
4.8	Varição da energia do <i>gap</i> de energia como uma função do número atômico ( $Z$ ) do metal de transição central em cada agregado $M@Si_{12}$ . . . . .	71

# Lista de Tabelas

3.1	Comprimento de ligação (em $\text{\AA}$ ) entre os átomos de Si-C e Si-Si, calculados dentro da DFT-LDA para o $Si(CH_3)_4$ , $Si_4(CH_3)_8$ , $Si_8(CH_3)_8$ , $Si_7H_6(CH_3)_6$ e $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ . . . . .	42
3.2	<i>gaps</i> HOMO-LUMO calculados via DFT-LDA e via método QP- $GW_0$ (em eV), e o momento de dipolo (em D) calculado para as nanoestruturas derivadas do silano. . . . .	44
3.3	Correções $GW$ para os níveis de energia HOMO e LUMO e para os <i>gaps</i> eletrônicos (em eV) dos sistemas derivados de silanos. . . . .	50
4.1	Comprimento de ligação médio (em $\text{\AA}$ ) e distorção relativa (%) calculados para os <i>clusters</i> $M@Si_{12}$ . . . . .	60
4.2	Momentos de dipolo (em D), polarizabilidade média (em unidades atômicas - a.u.) e, transferência de carga de Bader (em $ e $ ) calculados para os <i>clusters</i> $M@Si_n$ . . . . .	61
4.3	<i>Gaps</i> HOMO-LUMO calculados via DFT-GGA, <i>gaps</i> HOMO-LUMO de quase-partícula calculados dentro da aproximação QP- $GW_0$ (em eV), e o efeito de polarização de spin (em $\mu_B$ ) calculados para os <i>clusters</i> $M@Si_n$ . . . . .	63

4.4	Correções <i>GW</i> para os níveis de energia HOMO e LUMO e para os <i>gaps</i> eletrônicos (em eV) dos <i>clusters</i> $M@Si_n$ . . . . .	72
-----	--	----

# Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico, baseado em primeiros princípios, sobre as propriedades óticas de compostos contendo interações covalentes entre silício e carbono e de agregados de silício contendo metais de transição. Tais sistemas têm sido empregados usualmente na montagem de nanoestruturas semicondutoras baseadas em silício. Por exemplo, podemos destacar a automontagem de monocamadas de silanos com uniformidade em nanoescala e a automontagem de nanofios de  $M@Si_n$  ( $M$  = metal de transição e  $n$  = número de átomos de silício). Na presente tese, investigamos os efeitos de geometria, tamanho e composição nas propriedades eletrônicas e óticas de oligossilanos e persilastafanos, os quais podem ser usados como nanounidades na construção de nanoestruturas semicondutoras, bem como os efeitos de simetria e composição de  $M@Si_n$ . O nosso principal objetivo é investigar os efeitos de muitos corpos na absorção ótica desses compostos e discutir a viabilidade de aplicá-los como sensores em nanodispositivos óticos. Em nosso estudo, inicialmente, otimizamos as geometrias e calculamos a estrutura eletrônica de todos os sistemas propostos ao nível da teoria do funcional da densidade (DFT), com o método do projetor de ondas planas aumentadas (PAW). Em seguida, as correções de interação de quase-partículas são incluídas via funções de Green, especificamente utilizando o método  $GW$  (no qual  $G$  = função de Green de uma partícula e  $W = \varepsilon^{-1}v$ , i.e., a interação de Coulomb blindada). Dessa forma, os níveis de energia de Kohn-Sham



---

obtidos na DFT são corrigidos a partir da autoenergia de troca-correlação,  $\Sigma$ , calculada iterativamente na aproximação  $GW$  como  $\Sigma = iGW$ . Em um terceiro estágio (incluindo as interações entre elétrons e buracos), os espectros óticos de alguns desses compostos também foram calculados resolvendo-se a equação de Bethe-Salpeter. As correções de quase-partículas mostram que o *gap* ótico desses materiais são drasticamente alargados quando comparados com o *gap* eletrônico calculado via DFT. Nossos resultados indicam que, mesmo se considerada uma escala de nanoestruturas, esses compostos (oligossilanos ou persilastafanos e  $M@Si_n$ ) devem originar materiais semicondutores estáveis e robustos com potenciais aplicações em dispositivos óticos.

---

# Abstract

In this work we have performed first-principle calculations to study the optical properties of compounds containing silicon carbon covalent interactions and silicon clusters containing transition metal atoms. These systems have been usually employed in assembly of semiconductor silicon based nanostructures. For instance, we can highlight the self-assembly of silane monolayers with uniformity at nanoscale and the self-assembly of nanowires made of  $M@Si_n$  ( $M$  = transition metal and  $n$  = number of silicon atoms). In the present thesis, we investigate the geometry, size and composition effects on the electronic and optical properties of oligosilanes and persilastafanes, which can be used as nanounits to build up semiconductor nanostructures, as well as symmetry and composition effects on the electronic and optical properties of  $M@Si_n$ . Our main goal is to investigate the many-body effects on the optical absorption of these compounds and discuss the viability of applications in optical sensor nanodevices. In our study, initially, the geometry optimization and electronic structure calculations of all systems considered here were performed at the level of the density functional theory (DFT) within the full-potential projector augmented wave method (PAW). Then, the quasiparticle interaction corrections were included via Green's function, specifically by means of  $GW$  approximation (where  $G$  = one particle Green's function and  $W = \epsilon^{-1}v$ , i.e., the screened Coulomb interaction). Thereby, the DFT Kohn-Sham energy levels are corrected from the exchange and correlation self-energy,  $\Sigma$ , iteratively calculated within the  $GW$  approximation, with  $\Sigma = iGW$ . In a third stage (including the electron-hole interactions), the optical spectra of some of these compounds were also calculated by solving the Bethe-Salpeter equation. The quasiparticle corrections show that the optical gap of these materials are drastically enlarged when compared to the electronic gap obtained via DFT. Our results suggest that, even considering a scale of nanostructures, these compounds (oligosilanes or persilastafanes and  $M@Si_n$ ) should give rise to stable and robust semiconductor materials with potential applications in optical devices.

## Introdução

### 1.1 Propriedades óticas de materiais nanoestruturados

Quando alguns materiais são submetidos à radiação eletromagnética, é importante prever e também saber como alterar suas respostas a partir da interação da radiação com a matéria. Isto é possível quando estamos familiarizados com as propriedades óticas e entendemos os mecanismos responsáveis pelo comportamento ótico de um material. Por exemplo, a eficiência na absorção de luz visível de um determinado material pode ser melhorada com a adição de impurezas específicas em concentrações controladas. Do ponto de vista atômico-molecular, este efeito se baseia no fato de que quando um sistema absorve (ou emite) luz visível ou ultravioleta, ocorre uma transição eletrônica para um estado de energia mais alta (ou mais baixa) e, em princípio, tais transições podem ser reguladas. As transições envolvendo absorção (ou emissão) de luz visível correspondem a excitações (ou relaxações) eletrônicas para (ou a partir de) estados excitados. Assim, transições eletrônicas podem ocorrer dependendo de regras de seleção apropriadas [1, 2], associadas às simetrias dos estados eletrônicos envolvidos no processo de interação do material com a radiação eletromagnética.

A busca por novos dispositivos optoeletrônicos construídos a partir da auto-organização de nanoestruturas semicondutoras tem impulsionado o estudo teórico de vários sistemas candidatos a absorvedores/emissores eficientes de luz [3, 4, 5]. Dentre estes sistemas, podemos destacar os fulerenos, nanotubos de carbono, pequenos agregados atômicos e pontos quânticos (*quantum dots*) de silício [6, 7], silanos [8] e oligossilanos [9] e estruturas híbridas formadas por *clusters* de silício contendo metais de transição [10]. A partir desses sistemas, novos materiais vêm sendo investigados e desenvolvidos, vislumbrando aplicações tecnológicas de sensores, como os diodos emissores de luz (LEDs), LEDs orgânicos (OLEDs), lasers, etc. [11, 12, 13, 14, 15]. Em particular, nanoestruturas baseadas em silício continuam despertando grande interesse, uma vez que a indústria de semicondutores é ainda dominada pelo silício [5]. Portanto, a natureza desses materiais é um fator determinante para entender e explicar os diversos fenômenos óticos observados na escala nanométrica.

O desenvolvimento e aprimoramento de métodos teóricos, ao nível de estrutura eletrônica, que permitem prever de maneira precisa o comportamento ótico desses materiais é tarefa primordial na física atômica e molecular, bem como na física da matéria condensada. Uma das maiores dificuldades é calcular os estados excitados para sistemas contendo muitos elétrons interagentes. Somente a partir da determinação precisa dos estados fundamental e excitados é possível descrever fenômenos, tais como fotoemissão, perda energética eletrônica, absorção, etc. [16]. Em geral, para tratar teoricamente desses fenômenos utilizamos uma descrição baseada em níveis de energia e estados quânticos de uma partícula; contudo essas partículas são, de fato, ‘quase-elétrons’ e ‘quase-buracos’, i.e., elas contêm efeitos de muitos corpos [17, 18, 19]. Em princípio, ainda podemos utilizar uma equação tipo a equação de Schrödinger de uma partícula para descrever as excitações eletrônicas no sistema de muitos corpos perturbado. Essa equação, entretanto, contém potenciais efetivos complicados (os quais descrevem o comportamento ótico do sistema) que levam em conta os efeitos das interações de muitas partículas [16].

Por outro lado, mesmo no caso de fenômenos óticos relativamente simples, como é

o caso da absorção (que estamos interessados neste trabalho), uma equação tipo a equação de Schrödinger de uma partícula, por mais sofisticada que seja, ainda seria inadequada, uma vez que ‘quase-elétrons’ e ‘quase-buracos’ devem ser descritos simultaneamente, requerendo portanto uma equação efetiva de duas partículas [20]. Nesse sentido, avanços na descrição teórica de espectroscopias eletrônicas são geralmente relacionados aos progressos feitos para se encontrar melhores hamiltonianos efetivos de um e dois corpos para descrever estados excitados de sistemas de muitos elétrons interagentes. Uma motivação importante para procurar descrições teóricas mais precisas é, naturalmente, o fato de que discrepâncias surgem entre espectros experimentais e espectros calculados em diferentes níveis de aproximação. Assim, a necessidade de se chegar a métodos eficientes para descrever as propriedades óticas de moléculas, materiais nanoestruturados e cristais continua sendo um grande desafio para a Física teórica.

## 1.2 Compostos contendo interação entre silício e carbono

Dentre uma miríade de materiais conhecidos, um dos materiais mais importantes e promissores para o desenvolvimento de tecnologias optoeletrônicas é o carvão de silício (SiC), principalmente por causa de suas propriedades estruturais e eletrônicas, consideradas superiores quando comparadas a materiais correlatos [21]. Na fase sólida, as propriedades eletrônicas e óticas de SiC são controladas pelo empilhamento de duplas camadas de átomos de Si e C. Já em filmes finos de SiC, com uma mudança na ordem do empilhamento, que pode ser atingida naturalmente em escala nanométrica, devido a um desequilíbrio de forças internas entre átomos vizinhos, as propriedades do material tornam-se completamente distintas das propriedades da fase sólida macroscópica. Por esta razão, nanotubos, nanofios e agregados atômicos podem ser usados como unidades básicas para

a síntese de novos materiais, exibindo propriedades de interesse. Além disso, atuando em escala nanométrica é possível modificar a natureza da ligação entre silício e carbono, que é de importância crucial na engenharia atômica de nanoestruturas. Por exemplo, os nanotubos de SiC [22] são candidatos promissores para aplicação em nanoeletrônica e em sistemas microeletromecânicos, por apresentarem *gap* de energia largo, alta inércia química, alta rigidez, alta mobilidade eletrônica, etc. [23]. Recentes estudos sobre as propriedades óticas de monocamadas e nanotubos de SiC mostraram que estes sistemas podem ser úteis para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos com propriedades controláveis, que trabalhem em um regime que vai do infravermelho até o ultravioleta [24, 25, 26].

Por outro lado, a síntese de vários fulerenos ( $C_n$ ,  $n \geq 20$ ) tem levado ao desenvolvimento de agregados de SiC em forma de gaiola [27, 28], com a possibilidade de modificar moderadamente as propriedades óticas e eletrônicas destas moléculas de fulereno através da dopagem substitucional com heteroátomos (neste caso o Si). A introdução de átomos de silício ou a substituição de átomos de carbono por átomos de silício em moléculas de fulereno leva a uma vasta família de fulerenos dopados, que podem desempenhar o importante papel de unidades básicas para fabricação de materiais nanoestruturados. A partir destes espera-se também obter propriedade excepcionais incluindo supercondutividade em altas temperaturas e propriedades de transporte singulares [21]. Por esta razão, é essencial identificar o efeito do tamanho sobre as propriedades dos nanosistemas, e obter entendimento preciso da natureza da ligação entre o silício e o carbono.

### Silanos cíclicos e oligossilanos

Uma grande variedade de sistemas contendo ligações entre silício e carbono tem os polissilanos e silanos cíclicos<sup>1</sup> (ou ciclossilanos) como seus constituintes básicos. As propriedades eletrônicas e óticas destes sistemas podem ser modificadas de acordo com tamanho dos anéis formados pelos átomos de silício, e espera-se também que sejam influenciadas pela natureza dos radicais que serão ligados a estes anéis [29, 37, 31]. O principal interesse nesta classe de compostos está associado às suas propriedades únicas

---

<sup>1</sup>Um polissilano no qual os átomos de silício na estrutura  $Si_nH_{2n}$ ,  $n > 2$  se ligam para formar um anel.

devido à delocalização dos elétrons  $\sigma$  e seu padrão de reatividade [32]. Além disso, estudos espectroscópicos mostraram que silanos cíclicos são sistemas cromóforos [8].

Oligossilanos<sup>2</sup> policíclicos [33, 29, 34] são compostos de silício de grande interesse devido aos seus elétrons  $\sigma$  delocalizados sobre uma estrutura tridimensional formada por átomos de Si, que frequentemente são encontrados em Si cristalino ou amorfo e importantes agregados de Si relacionados. Uma das razões de tanto interesse em elétrons  $\sigma$  vem do fato de que ligações covalentes tipo- $\sigma$  são as interações que mantêm juntas as moléculas compostas por átomos do grupo principal, em particular, as moléculas orgânicas. A maioria das reações de moléculas deste grupo envolve a quebra ou a formação de uma ligação  $\sigma$ . Embora exista grande similaridade entre hidrocarbonetos e seus análogos de silício, os estados eletrônicos de elétrons  $\sigma$  não são bem entendidos como os estados de sistemas caracterizados por elétrons  $\pi$ . A falta de entendimento sobre os estados excitados de ligações  $\sigma$  interagentes é resultado das dificuldades enfrentadas em estudos experimentais e computacionais destes estados, em contraste com os já bem caracterizados elétrons  $\pi$  [35].

O estudo sobre a estrutura eletrônica dos oligossilanos é um caminho para o melhor entendimento dos estados excitados e delocalização de elétrons  $\sigma$ , além de fornecer informações úteis sobre este possível candidato para o desenvolvimento de dispositivos fotoeletrônicos. Contudo, apesar de vários tipos de oligossilanos policíclicos terem sido sintetizados e investigados até o momento, existem poucos estudos sobre oligossilanos policíclicos *concatenados*<sup>3</sup>, os quais devem apresentar interações significantes entre as gaiolas/centros dos oligossilanos policíclicos [36, 37, 38, 39, 9], tornando interessante o uso destas estruturas como unidades básicas para a fabricação de novos materiais para aplicações eletrônicas.

### **Persilastafanos**

Os persilastafanos são uma classe nova, rara e fascinante de oligossilanos policíclicos concatenados porque eles apresentam estruturas em forma de haste altamente

---

<sup>2</sup>Oligossilano é qualquer polissilano com um número relativamente pequeno de silanos.

<sup>3</sup>Oligômeros de oligossilanos policíclicos.

simétricas, com um centro consistindo de uma ou mais gaiolas minúsculas formadas por átomos de Si [40]. Sua nomenclatura se origina de ‘persila’ que indica uma molécula orgânica na qual todos (“per”) os átomos de carbono são substituídos por átomos de silício (“sila”). O termo “stafano” [41] indica um arranjo especial de 5 átomos de carbono: dois deles são ligados por três pontes tipo C-C, que por sua vez estão ligados a átomos de carbono (ver Figura 1.1). Alternativamente, essas gaiolas podem ser vistas como um anel ondulado feito de 4 átomos de carbono no qual os dois lados opostos são ligados por outro átomo de carbono. Um persilastafano é uma molécula que contém este tipo de gaiola feita a partir de átomos de silício. Assim, os persilastafanos são sistemas moleculares constituídos de núcleos ou pequenos agregados de silício na sua estrutura covalente. As propriedades eletrônicas desses materiais são muito diferentes das propriedades eletrônicas dos silanos usuais, principalmente porque os elétrons dos persilastafanos formam uma espécie de deslocalização tipo  $\sigma$  [35]. Isto pode conferir propriedades óticas de grande interesse a esses materiais e seus derivados.

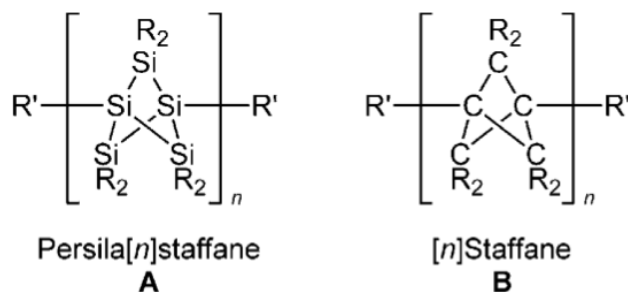


Figura 1.1: Ilustração esquemática dos persila[n]stafanos **A** e a estrutura de carbono correspondente, [n]stafanos **B**. Figura retirada da referência [9].

Iwamoto e colaboradores [9] desenvolveram uma técnica de síntese para fabricar moléculas contendo uma, duas ou três gaiolas de silício ao longo da cadeia (ver Figura 1.2). O que é interessante nesses tipos de estrutura é a formação de ligações covalentes tipo  $\sigma$  entre os átomos de silício que não são localizadas entre dois átomos vizinhos de silício na cadeia principal, como ocorre na maioria das cadeias moleculares conhecidas.



Essa deslocalização eletrônica faz com que os elétrons  $\sigma$  absorvam luz na faixa do espectro ultravioleta, bem como funcionem como sensores de luz e bons condutores [42]. Em seu artigo, os autores concluem: “os persilastafanos são cadeias moleculares de Si fascinantes, que podem desempenhar o papel de conectores lineares para novos materiais baseados em Si, elegantemente definidos” [43].

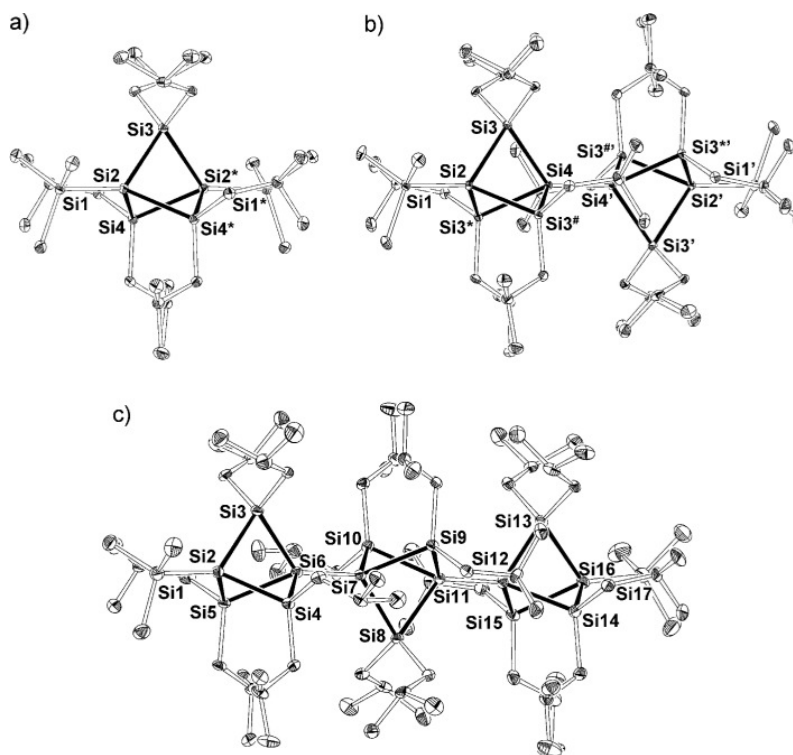


Figura 1.2: Representação esquemática dos três persila[n]stafanos, contendo 1, 2 e 3 gaiolas de silício, para  $n=1,2,3$ , respectivamente. Figura retirada da referência [9].

### 1.3 Agregados de silício e pontos quânticos

Uma maneira usual de construir dispositivos óticos com absorção/emissão controlada é utilizando corantes ou pigmentos orgânicos como absorvedores de luz. Apesar de

algumas vantagens, geralmente, os corantes orgânicos possuem algumas deficiências. Por exemplo, eles absorvem luz somente em frequências específicas, o que os torna emissores ineficientes [4]. A emissão ótica também não pode ser regulada ou sintonizada rapidamente, então faz-se necessário o uso de muitas moléculas química e estruturalmente distintas para produzir emissão em uma faixa de comprimentos de onda. Também, quando o sistema é submetido à radiação prolongada pode levar à decomposição estrutural ou química, alterando ou destruindo as propriedades óticas desejáveis durante os experimentos. Essas deficiências podem ser superadas, entretanto, usando-se moléculas, agregados e pontos quânticos semicondutores baseados em silício [6, 7]. Esta alternativa tem permitido o desenvolvimento de novas tecnologias de sensores óticos.

Os pontos quânticos são pequeníssimos pedaços do semicondutor em escala nanométrica. O tamanho pequeno lhes confere propriedades óticas entre aquelas de moléculas e aquelas dos seus correspondentes materiais semicondutores em escala macroscópica. Todavia, assim como o material macroscópico, os pontos quânticos apresentam estrutura atômica robusta. Além disso, eles absorvem luz eficientemente em uma ampla faixa de comprimentos de onda, enquanto emitem luz em uma frequência característica. Um fator importante é que, devido aos efeitos de confinamento quântico, as propriedades óticas dos pontos quânticos são sintonizáveis controlando o tamanho de cada nanopartícula. Tal efeito também é observado em moléculas correlatas baseadas em silício (tipo silanos) com diferentes tamanhos. Essas propriedades tornam os pontos quânticos altamente competitivos com os corantes orgânicos para uso em dispositivos óticos.

Pontos quânticos feitos de silício são os mais comumente sintetizados, dado a sua abundância e seu uso na indústria eletrônica. Devido à possibilidade dos nanocristalitos de silício superarem as limitações do silício *bulk*, no que se refere às aplicações optoeletrônicas deste material, os pontos quânticos de Si têm sido considerados bons candidatos para construção de dispositivos e marcadores óticos. Esta expectativa tem origem em muitos estudos experimentais e teóricos, que vêm mostrando que estes nanosistemas apresentam luminescência devido à recombinação radioativa resultante da forte localização espacial

dos elétrons e buracos [44, 45, 46]. A origem do mecanismo de emissão de luz depende do tamanho da nanopartícula [47], de sua forma, da passivação das ligações pendentes [48], bem como da presença da matriz à qual esta partícula está incorporada [49].

Desde que grande parte do interesse em pontos quântico feitos de silício está em suas propriedades óticas, muito esforço tem sido investido para determinar corretamente seu *gap* ótico e espectro de absorção. É importante ressaltar que, diferente do silício *bulk*, as nanopartículas de silício sofrem uma grande influência da forte interação elétron-buraco (interação excitônica<sup>4</sup>) sobre suas propriedades óticas, o que torna necessário um tratamento mais sofisticado das excitações eletrônicas do sistema, bem como a inclusão dos efeitos excitônicos nos espectros de absorção. Alguns trabalhos recentes reportam essa importância e apresentam resultados obtidos a partir da inclusão de efeitos de muitos corpos sobre as propriedades óticas de nanopartículas de Si [50, 51, 52, 53].

## 1.4 Agregados de silício contendo metais de transição

Propriedades eletrônicas e estruturais de gaiolas de silício encapsulando metais de transição têm sido extensivamente estudadas, devido a possibilidade de tais sistemas serem empregados como unidades básicas para a construção de materiais semicondutores “auto-organizáveis” [54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Em 1987, Beck [10] reportou um dos primeiros trabalhos sobre a formação de compostos estáveis de agregados de metal-silício em um feixe molecular supersônico. De um ponto de vista tecnológico, como no caso da maioria dos materiais auto-montáveis [61], espera-se que os “nano-protótipos” tipo gaiolas de metal-silício apresentem propriedades óticas distintas daquelas exibidas por agregados compostos apenas por Si [62] ou *cluster* metálico.

Atualmente, o Si é o elemento químico mais utilizado em microeletrônica. Con-

---

<sup>4</sup>Excíton é um par elétron-buraco ligado pela interação coulombiana.

sequentemente, o interesse em estruturas de Si tipo fulereno, que exibam estabilidade e propriedades comparáveis ao material original feito de carbono, tem crescido expressivamente nos últimos anos. A inserção de átomos de metal em agregados endoédricos de Si torna-os estáveis através da recombinação das ligações pendentes da gaiola com os orbitais  $d$  do metal [63], fazendo com que sua fase condensada seja útil e eficiente para várias aplicações, tais como LEDs, células fotovoltaicas, transistores de filmes finos e outros dispositivos fotoeletrônicos [64, 65]. Desta forma, estes sistemas têm sido considerados candidatos ideais para a próxima geração de nanoeletrônica baseada em Si.

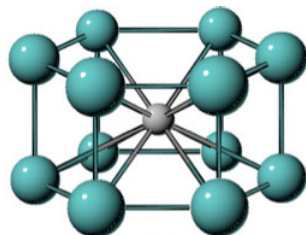


Figura 1.3: Prisma hexagonal com 12 átomos de Si encapsulando um metal de transição no seu centro. Para estruturas não distorcidas, as gaiolas de Si apresentam simetria  $D_{6h}$  [66].

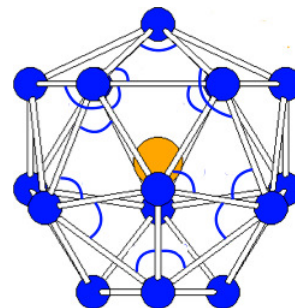


Figura 1.4: Estrutura tipo Frank-Kasper, com simetria  $C_{3v}$ , correspondendo às geometrias dos agregados  $M@Si_{16}$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$  e  $\text{Hf}$ ) [60].

Estudos sistemáticos sobre a dependência do tamanho (números de átomos de silício,  $n$ ), bem como a dependência do metal de transição, indicam que agregados com  $n = 7, 10, 12$  exibem alta energia de coesão, independentemente da espécie metálica envolvida [55, 57]. Ao contrário dos agregados emblemáticos constituídos de doze átomos de silício (ver Figura 1.3), os quais exibem a conformação característica de um prisma hexagonal (apresentando a simetria  $D_{6h}$  para agregados não distorcidos) para todas as espécies de metais  $M$ , a maioria dos agregados  $M@Si_n$  energeticamente favoráveis não exibem qualquer simetria especial [55, 57, 67]. Adicionalmente, agregados tipo  $M@Si_{12}$  sintetizados na fase gasosa têm sido depositados com sucesso sobre substratos de Si [68]. Além

disso, como uma alternativa estável baseada em Si para os nanotubos de carbono, nanofios apresentando propriedades metálicas, construídos a partir de unidades de  $M@Si_{12}$ , têm sido teoricamente previstos [69].

Outra classe interessante de sistemas  $M@Si_n$ , que tem recebido atenção especial nos últimos anos, são os  $M@Si_{16}$  ( $M = \text{Ti, Zr e Hf}$ ) [70, 71]. Similar ao caso dos  $M@Si_{12}$ , estes sistemas têm sido considerados como unidades promissoras para fabricação de dispositivos optoeletrônicos [72, 73] (ver Figura 1.4). A forte ligação covalente entre o metal central (e.g., Ti, Zr and Hf) e a gaiola de  $Si_{16}$  leva a *gaps* maiores, permitindo absorções na região visível [74, 75]. Vale a pena ressaltar também que a estabilidade estrutural destes agregados é uma característica importante para possíveis aplicações dos  $M@Si_n$  como bits para computação quântica [63]. Além disso, a oligomerização de dois agregados  $Zr@Si_{16}$  (tipo fulereno) e dois  $Ti@Si_{16}$  (tipo Frank-Kasper) demonstra que os dímeros mantêm as estruturas das gaiolas dos agregados individuais intactas, o que confirma a possibilidade de montagens auto-organizadas destes superátomos [76].

Em geral, estes agregados de Si tipo gaiolas dopados com metais de transição deveriam desempenhar um papel similar ao realizado por fulerenos endoédricos metálicos. Em particular, estudos sobre a polarizabilidade dos agregados de  $M@Si_n$  devem revelar uma relação mais próxima entre suas propriedades fotofísicas. Por exemplo, no contexto dos endofulerenos, Sabirov e Bulgakov investigaram o aumento da polarizabilidade atribuído ao efeito da encapsulação [77]. Além disso, propriedades eletrônicas interessantes de pequenos metalofulerenos baseados em alcalinos, e.g.,  $M@C_{20}$ , têm sido estudadas através de métodos *ab initio* [78, 79]. Recentemente, previsões teóricas de metalofulerenos contendo metais de transição têm demonstrado que suas propriedades eletrônicas e óticas podem ser adequadamente ajustadas [80, 81]. Todas estas características merecem também ser cuidadosamente avaliadas no contexto dos agregados de Si, tipo gaiolas, contendo átomos de metais de transição.

## 1.5 Desafios para teoria e simulação computacional de propriedades óticas

### 1.5.1 Limitações da teoria do funcional da densidade - DFT

Atualmente, a teoria do funcional da densidade (DFT<sup>5</sup>) [82], na aproximação da densidade local (LDA<sup>6</sup>) [83, 84] e suas extensões, juntamente com técnicas de pseudopotenciais, fornece os métodos mais bem sucedidos para o cálculo de propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. Seu sucesso é devido ao uso da densidade eletrônica, ao invés da função de onda, como variável fundamental na determinação das propriedades do sistema. Além disso, o uso de um sistema auxiliar não interagente, para determinar a densidade eletrônica exata, permite concentrar toda a complexidade de um sistema eletrônico interagente em um único termo: o funcional de troca e correlação  $V_{xc}$ . Embora este funcional seja responsável pelo sucesso da teoria, ele é responsável também pelo seu fracasso em muitos aspectos [85]. Dentre algumas falhas da DFT, as que mais afetam a descrição das propriedades óticas é a utilização das autoenergias, resultantes da solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham (KS) [83], como as verdadeiras energias de excitação do sistema, e a ineficiência do  $V_{xc}$  em descrever corretamente os efeitos de blindagem eletrostática devido à repulsão eletrônica, importantes no caso de adição ou remoção de elétrons ao sistema, o que resulta em *gaps* de energia subestimados. Adicionalmente, as equações de KS são um conjunto de equações de *uma partícula* e não podem ser usadas para descrever fenômenos de duas partículas, como é o caso da interação elétron-buraco, tão importante para a descrição do espectro de absorção ótica de nanosistemas.

---

<sup>5</sup>Do inglês *Density Functional Theory*.

<sup>6</sup>Do inglês *Local Density Approximation*.

## 1.5.2 Teoria do funcional da densidade dependente do tempo - TDDFT

Uma forma alternativa para descrever o espectro de excitação de sistemas multieletrônicos é sugerida pela DFT dependente do tempo (TDDFT<sup>7</sup>). A TDDFT é uma extensão natural da DFT, que inclui a evolução da densidade eletrônica sob a influência de um potencial externo dependente do tempo [16]. Esta adaptação permite descrever mais adequadamente fenômenos dependentes do tempo, como é o caso da densidade que varia devido à remoção ou adição de partículas ao sistema. Os ingredientes principais aqui são o  $V_{xc}$  dependente do tempo e sua derivada com relação à densidade. Devido a isso, muito esforço é empregado no desenvolvimento de aproximações que forneçam bons funcionais de troca e correlação e suas variações com a densidade. A TDDFT tem se mostrado eficiente para calcular o espectro de absorção de sistemas finitos [86], bem como o espectro de perda de energia de elétrons de metais e semicondutores em escala macroscópica. Contudo, alguma discrepância entre o espectro experimental e o previsto pela TDDFT tem sido reportada, e tem sido atribuída em muitos casos a erros intrínsecos associados à aproximação da densidade local utilizada neste método [87, 88]. Além disso, embora a TDDFT trate a evolução da densidade eletrônica do sistema, efeitos de muitos corpos, como a interação elétron-buraco, continuam não sendo incluídos nos cálculos do espectro de absorção ótica.

## 1.5.3 A aproximação $GW$ e equação de Bethe-Salpeter (BSE)

Para superar os problemas devido ao uso de um formalismo de *uma partícula* para descrever as propriedades óticas de sistemas de muitos corpos interagentes, devemos

---

<sup>7</sup>Do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*.

ir além da DFT e usar técnicas mais sofisticadas para descrever melhor a interação eletrônica e incluir os efeitos da interação elétron-buraco. A aproximação  $GW$  [89] é um método de quase-partícula, onde um elétron interage com todos os outros via um potencial de Coulomb blindado, devido à nuvem positiva existente ao seu redor como resultado da repulsão eletrônica. Dentro da aproximação  $GW$ , o potencial de troca e correlação da DFT é substituído pelo operador auto-energia,  $\Sigma$ , o qual é aproximado em primeira ordem por um produto entre uma função de Green de uma partícula e o potencial de Coulomb blindado. A equação de quase-partícula é então resolvida e as autoenergias obtidas fornecem *gaps* de energia em muito bom acordo com os obtidos experimentalmente. Assim, os espectros de absorção ótica obtidos na aproximação  $GW$  são deslocados para energias mais altas, quando comparados com os espectros calculados via DFT. Contudo, as posições corretas dos picos e a forma da distribuição do espectro de absorção só podem ser descritos adequadamente através da inclusão da interação elétron-buraco, a qual pode ser incluída com sucesso via solução da equação de Bethe-Salpeter (BSE) [90].

## 1.6 Organização da Tese

Neste trabalho, estudamos as propriedades eletrônicas e óticas de diferentes classes de moléculas contendo ligação covalente entre silício e carbono e de agregados de silício contendo ligações com metais de transição. Esses sistemas têm sido considerados promissores em aplicações e na síntese de novos materiais semicondutores com interesse em nanotecnologia. O Capítulo 2 desta tese é destinado à apresentação da metodologia usada para investigar as propriedades eletrônicas e óticas dos nossos sistemas de interesse. Nesse capítulo são apresentadas algumas aproximações utilizadas para resolver o problema de muitos elétrons interagentes, suas limitações e correções necessárias para a descrição mais adequada de estados eletrônicos excitados. Em particular, trataremos dos métodos  $GW$  e BSE.



No Capítulo 3, nós apresentamos os resultados dos cálculos da estrutura eletrônica e estabilidade de sistemas moleculares derivados de silanos, os quais são muito usados como unidades de nanoestruturas. Em seguida, calculamos propriedades eletrônicas de interesse da ótica linear baseadas no estado fundamental destes sistemas. Além disso, foram considerados também os efeitos de muitos corpos na absorção ótica dos sistemas via técnicas perturbativas de funções de Green, especialmente via a aproximação  $GW$ . Finalmente, o espectro de absorção ótica de alguns sistemas foi calculado com e sem a inclusão de efeitos excitônicos. A comparação entre esses dois espectros mostra que a inclusão da interação elétron-buraco altera drasticamente a forma do espectro de absorção. As discussões e resultados deste capítulo estão sendo sistematizados em um manuscrito, em preparação para ser submetido à publicação.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados dos cálculos de otimização da geometria, estrutura eletrônica, polarizabilidades estática e dinâmica, e dos *gaps* de energia corrigidos via aproximação  $GW$  para os agregados de silício encapsulando metal,  $M@Si_{12}$  ( $M = \text{Ti, Cr, Zr, Mo, Ru, Pd, Hf e Os}$ ) e  $M@Si_{16}$  ( $M = \text{Ti, Zr e Hf}$ ). O estudo sobre as propriedades óticas e espectro de quase-partícula destes agregados foi publicado recentemente no *Journal of Physical Chemistry C* [91].

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas de aplicação de métodos mais sofisticados, como a teoria de Bethe-Salpeter, para a descrição do espectro de absorção de nanoestruturas baseadas em silício.

## Metodologia

### 2.1 O problema quântico de muitos corpos

Para descrevermos as propriedades de um material devemos conhecer o comportamento dos seus constituintes: o arranjo dos átomos e dos elétrons e a interação entre eles determinam as propriedades de um sistema material. Na mecânica quântica não relativística, a descrição microscópica da matéria é dada resolvendo-se a equação de Schrödinger. Para um sistema composto de elétrons e núcleos, por exemplo, uma molécula ou sólido, a equação de Schrödinger independente tempo pode ser escrita como,

$$\hat{H}|\Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  se referem as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O Hamiltoniano total,  $\hat{H}$ , de um sistema de elétrons e

núcleos  $\hat{H}^1$  é escrito como

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.2)$$

onde  $M_I$  e  $Z_I$  se referem a massa e a carga do núcleo  $I$ . O primeiro e o segundo termos representam os operadores energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro termo representa o operador energia potencial de interação atrativa elétron-núcleo, e os dois últimos termos representam os operadores energia potencial de repulsão intereletrônica e internuclear [92].

Um passo essencial para resolução da equação de Schrödinger do sistema completo é a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [93, 94]. Nesta aproximação, o movimento eletrônico é separado do movimento nuclear, de modo que se todos os núcleos fossem fixos no espaço ( $\mathbf{R}$  fixo), então o movimento dos elétrons seria governado pela seguinte equação:

$$\hat{H}_{ele} \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

onde o hamiltoniano eletrônico é dado por

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.4)$$

Na aproximação de BO, a função de onda  $|\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  e a energia do estado fundamental  $\mathcal{E}_m(\mathbf{R})$ , para o sistema eletrônico, dependem parametricamente das posições dos núcleos, que se movem na superfície de energia potencial resultante da solução da equação 2.3. Na equação 2.4, o termo  $\hat{V}_{ee}$  representa o operador energia potencial de interação repulsiva elétron-elétron, o qual acopla as coordenadas eletrônicas resultando em comple-

---

<sup>1</sup>Ao longo deste capítulo serão utilizadas unidades atômicas, a menos que seja dito o contrário. Nestas unidades, a energia é medida em Hartree e  $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

xidades que dificultam a resolução da equação de Schrödinger.

Se de alguma forma pode-se assumir que o potencial de interação seja função apenas das posições das partículas individuais, temos agora uma partícula se movendo em um campo médio (ou campo efetivo). Nas teorias de campo médio, tais como a de Hartree e Hartree-Fock, uma função produto e um determinante de Slater, respectivamente, são usados para descrever a função de onda de muitos corpos [92, 95, 96]. Esta escolha permite minimizar variacionalmente a energia total, levando a uma equação de Schrödinger efetiva de *uma partícula*. Embora a teoria de Hartree-Fock forneça resultados adequados para muitos sistemas, a interpretação de seus autovalores como energias de remoção e adição de elétrons leva a resultados não satisfatórios quando comparados com os experimentais.

Outra forma de resolver a equação de Schrödinger para o problema eletrônico e encontrar a correspondente energia do estado fundamental foi proposta por Hohenberg e Kohn, em 1964 [82]. Eles mostraram, via princípio variacional, que todas as observáveis físicas de um sistema de muitos elétrons, sujeitos a um potencial externo, são funcional da densidade eletrônica. Por esta razão, a proposta de Hohenberg e Kohn recebeu o nome de teoria do funcional da densidade (DFT), a qual evitou a necessidade do conhecimento da função de onda  $\Psi$ , que é um ente matemático dependente das posições de todos os elétrons do sistema. Embora a DFT tenha fornecido uma forma para a energia total como funcional da densidade  $E[n]$ , não foi dado em sua formulação o caminho para resolver o problema proposto. Mais detalhes sobre o formalismo da DFT e suas aproximações podem ser encontrados em muitos artigos e livros dedicados a este tema [97, 98, 99, 100].

Em 1965, Kohn e Sham [83] desenvolveram um esquema que tornou a DFT um método factível. Segundo o esquema de Kohn-Sham, *a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de partículas fictícias não interagentes, se movendo em um potencial efetivo  $V_{KS}$ , é igual a densidade eletrônica do sistema real de partículas interagentes*.

Da substituição de um sistema real por um sistema fictício auxiliar resulta um conjunto de equações de Kohn-Sham de *uma partícula* tipo Schrödinger. Seja  $\Phi_i(\mathbf{r})$  o

orbital das partículas fictícias e  $\varepsilon_i$  o correspondente autovalor do Hamiltoniano de Kohn-Sham ( $\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} + V_{xc}$ ), podemos escrever o conjunto de equações de *uma partícula* como

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i, \quad n_0 = \sum_{i=1}^N |\Phi_i|^2. \quad (2.5)$$

onde  $V_{ext}$  é o potencial externo devido aos núcleos. Aqui  $V_{xc}$  é o potencial de troca e correlação que é obtido como uma derivada funcional da energia de troca e correlação  $E_{xc}$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n(\mathbf{r})=n_0(\mathbf{r})}, \quad (2.6)$$

e todos os potenciais são avaliados na densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ .  $V_H$  é o potencial eletrostático de Hartree, assumindo que  $n(\mathbf{r})$  seja a densidade eletrônica,  $V_H$  pode ser escrito na seguinte forma

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.7)$$

A energia de troca e correlação, que contém todos os efeitos de troca e correlação além da aproximação de Hartree e uma parte da energia cinética dos elétrons interagentes, não é conhecida explicitamente para sistemas reais [101]. O sucesso do esquema de Kohn-Sham requer portanto boas aproximações para  $E_{xc}$  e via Eq. 2.6 para o potencial de troca e correlação.

A LDA substitui a densidade de energia de troca e correlação não homogênea por partícula no ponto  $\mathbf{r}$  pela densidade de energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo,  $U_{xc}^{hom}(\mathbf{r})$ , avaliada na densidade local [83, 84]. A energia de troca e correlação é então obtida como a integral sobre todas as contribuições locais:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) U_{xc}^{hom}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

O potencial de troca e correlação resultante é local e independente da energia. Apesar de sua simplicidade, a LDA e suas extensões que usam correções de gradiente para a densidade local - as aproximações de gradiente generalizado (GGA) [102, 103, 104] - descrevem com sucesso as propriedades do estado fundamental de átomos, moléculas e sólidos [105]. Contudo, assim como no caso da teoria de Hartree-Fock, usar equações de *uma partícula* para resolver o problema de muitos corpos não nos permite obter corretamente as propriedades dos estados excitados.

### O problema do *gap* de energia

Na formulação da teoria de Kohn-Sham, os autovalores  $\epsilon_i$  na Eq. (2.5) entram como multiplicadores de Lagrange que garantem a ortogonalidade dos orbitais  $\Phi_i$  das partículas fictícias. À parte do fato que o quadrado das autofunções fornecem a densidade exata do estado fundamental, os  $\epsilon_i$ 's e os  $\Phi_i$ 's devem ser considerados meramente como ferramentas matemáticas. Em particular, não existe uma justificativa formal que conecte os autovalores  $\epsilon_i$ 's à energia de dispersão das quase-partículas<sup>2</sup> em um sólido. Contudo, existe uma notável exceção relacionada ao autovalor mais alto ocupado  $\epsilon_N$ ; Kohn e Sham identificaram  $\epsilon_N$  como o potencial químico ( $\epsilon_{N,N} = \bar{\mu}_N$ <sup>3</sup>) de um metal [106]. Para semicondutores e isolantes, Perdew e coautores [107] provaram que  $\epsilon_N$  se iguala ao negativo da energia de ionização.

Uma consequência direta da formulação de Kohn-Sham é a descrição não precisa da largura do *gap*,  $E_g$ , do sistema. Define-se  $E_g$  como a diferença entre a energia de ionização  $I$  e a eletroafinidade  $A$ , onde s

$$I = E_{N-1} - E_N; \quad A = E_N - E_{N+1}. \quad (2.9)$$

Aqui  $E_N$  denota a energia do estado fundamental do sistema de  $N$  elétrons. Em um semicondutor macroscópico com  $N$  elétrons e bandas de valência completamente ocupadas, pode-se associar  $I$  com o negativo do potencial químico  $\bar{\mu}_N$  do sistema de  $N$  elétrons, e  $A$

---

<sup>2</sup>Discutiremos o conceito de quase-partículas na próxima seção.

<sup>3</sup>A notação  $\epsilon_{N,M}$  se refere à energia do  $M$ -ésimo orbital de Kohn-Sham em um sistema de  $N$  elétrons.

como o negativo do potencial químico  $\bar{\mu}_{N+1}$  do sistema de  $N + 1$  elétrons. Inserindo estas definições no formalismo de Kohn-Sham, chega-se à expressão para a descontinuidade no potencial de troca e correlação quando um elétron é adicionado ao sistema [89]

$$\Delta_{xc} = V_{xc}^{N+1}(\mathbf{r}) - V_{xc}^N(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Reescrevendo  $E_g$  em termos da descontinuidade,

$$E_g = \Delta_{xc} + \epsilon_{N,N+1} - \epsilon_{N,N}, \quad (2.11)$$

vemos que a descrição de  $E_g$  depende de  $\Delta_{xc}$ . Godby e coautores [108] mostram que a deficiência da teoria de Kohn-Sham em fornecer  $E_g$  em acordo com os valores experimentais é em grande parte devido à descontinuidade  $\Delta_{xc}$ , e não apenas devido às aproximações usadas para calcular o potencial de troca e correlação  $V_{xc}$ , tais como as aproximações LDA e GGA, por exemplo.

Em 1984, Runge e Gross propuseram o análogo dependente do tempo da DFT - a TDDFT[109] . Esta reformulação da DFT permite calcular a energia de estados excitados baseada no fato de que a função resposta, isto é, *como a densidade  $n(\mathbf{r}, t)$  muda quando o potencial  $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$  muda*, tem polos nas energias de excitação exatas de um sistema[110, 87]. Tais cálculos levam em consideração não apenas o potencial  $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ , mas também o kernel de troca e correlação dependente do tempo, *que é a derivada funcional de  $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$  com respeito a densidade  $n(\mathbf{r}, t)$* . Este requerimento resulta em mais uma dificuldade: além da necessidade de encontrar um potencial  $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$  adequado para o sistema, necessita-se também da descrição apropriada de sua derivada funcional. Uma excelente revisão sobre a formulação da TDDFT, falhas e vantagens da teoria, e uma comparação entre TDDFT e métodos de muitos corpos, pode ser encontrada no trabalho escrito por Onida e colaboradores [16].

Contudo, se desejamos descrever adequadamente as propriedades de estados excitados, tais como *gap* (ótico e fundamental) e espectros de absorção, é interessante partirmos

não mais de teorias de partícula independente que se movem em um potencial efetivo, mas sim atacarmos o problema usando uma teoria que leve em consideração efeitos de muitos corpos interagentes, que descreva a propagação de partículas ou buracos adicionados ao sistema, e que, além disso, considere os efeitos devido às interações do tipo elétron-buraco.

As subseções seguintes são dedicadas à descrição da aproximação  $GW$  utilizada nesta tese, e à uma breve descrição da equação de Bethe-Salpeter, usada para descrever os espectros de absorção ótica incluindo os efeitos da interação elétron-buraco.

## 2.2 O método de quase-partícula (QP)

### 2.2.1 Definição de quase-partícula

Um sistema de partículas interagindo fortemente pode ser descrito muitas vezes em termos de quase-partículas interagindo fracamente. Um elétron (ou uma partícula “nua”) repele os outros elétrons via o potencial de Coulomb (veja a Figura 2.1 *a*). Devido à repulsão Coulombiana o elétron cerca ele mesmo com uma nuvem de polarização carregada positivamente. O conjunto composto pelo elétron “nu” mais a carga positiva de blindagem pode ser interpretado como uma quase-partícula que interage fracamente com outras quase-partículas via um potencial que é mais do tipo blindado do que tipo potencial de Coulomb puro, veja a Figura 2.1 *b*).

O formalismo que descreve as quase-partículas é baseado na função de Green de *uma partícula*, cujo determinação exata requer o conhecimento completo do operador auto-energia  $\Sigma$ <sup>4</sup>. Partindo da equação de movimento para a função de Green de muitos corpos (para mais detalhes veja o Apêndice A) chega-se a uma expressão que relaciona as funções de Green interagente ( $G$ ) e não interagente ( $G_0$ ) por meio do operador auto-energia  $\Sigma$ , o qual é um operador não local, dependente da energia  $e$ , em geral, não hermitiano.

---

<sup>4</sup>O operador auto-energia está relacionado à função  $G$  via a equação de Dyson,  $G = G_0 + G_0\Sigma G$ .



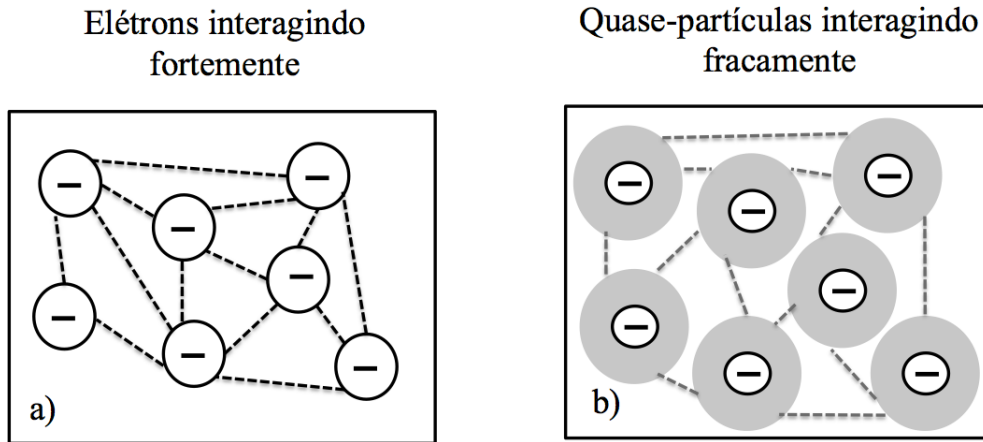


Figura 2.1: Esquema ilustrando a) os elétrons “nus” interagindo fortemente, e b) as quase-partículas, ou seja, o conjunto elétron “nu” mais a carga positiva que o cerca, interagindo fracamente.

O operador  $\Sigma$  é mais que uma ferramenta matemática, ele descreve os efeitos de troca e correlação além da aproximação de Hartree: ele representa uma contribuição para a energia da partícula devido às interações entre a partícula e o sistema que ela faz parte.

Negligenciando os graus de liberdade de spin, a equação que governa o comportamento das quase-partículas pode ser escrita como (Ref. [89])

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_i) \Psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = E_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

onde  $V_H$  e  $V_{xc}$  são definidos pelas equações (2.7) e (2.6), respectivamente.  $\Psi_i$  é a função de onda da quase-partícula e  $E_i$  é sua correspondente autoenergia.

Para sistemas reais, a determinação exata do operador  $\Sigma$  é impraticável, desde que ele contém todas as complexidades de uma sistema de muitos corpos. Entretanto, a chamada *interação dinamicamente blindada* ou aproximação *GW* tem se mostrado um esquema eficiente para o cálculo de energias de excitação em metais, semicondutores e isolantes. Nesta aproximação, o operador  $\Sigma$  é expandido linearmente em termos da interação

blindada  $W$

$$\Sigma \approx iGW. \quad (2.13)$$

Esta aproximação foi proposta por Hedin em 1965 [111, 112]. Posteriormente discutiremos com mais detalhes o formalismo relacionado à aproximação  $GW$ .

## 2.2.2 A função de Green no contexto da mecânica quântica de muitos corpos

A função de Green é uma técnica muito útil que permite atacar diretamente o problema de cálculo de energias de excitação e ionização, elementos de matriz de transição, coeficientes de absorção e polarizabilidades dinâmicas, por exemplo. As propriedades das quase-partículas podem ser determinadas pela função de Green de *uma partícula*,  $G_1$  [113, 114]. Dentro do formalismo da segunda quantização [115], assumindo  $|N, 0\rangle$  como o estado fundamental do Hamiltoniano de  $N$  elétrons (Eq. 2.4),  $\hat{\Psi}(\mathbf{r}t) = \exp(i\hat{H}t)\hat{\Psi}(\mathbf{r})\exp(-i\hat{H}t)$  como o operador de aniquilação de férmions na representação de Heisenberg,  $\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}t)$  como o correspondente operador criação e  $T$  como o operador ordenação temporal, a função  $G$  de *uma partícula* é definida como

$$G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -i\langle N, 0|T[\hat{\Psi}(\mathbf{r}t)\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}'t')]|N, 0\rangle, \quad (2.14)$$

onde  $\langle N, 0|N, 0\rangle$  é normalizado (mais detalhes sobre o formalismo da segunda quantização podem ser encontrados na seção A.1 do Apêndice A desta tese).

Nesta equação,  $\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}'t')|N, 0\rangle$  representa o estado eletrônico  $(N + 1)$ , no qual o elétron tem sido adicionado ao sistema no ponto  $\mathbf{r}$  e tempo  $t$ . Para  $t > t'$  ( $t' > t$ )  $G$  descreve a propagação de uma partícula (buraco) adicionada ao sistema de muitos corpos descrito por  $\hat{H}$ , i.e.,  $G$  descreve a dinâmica das excitações do tipo  $N \rightarrow N \pm 1$  num sistema

de  $N$  elétrons.

A função espectral determinada pela parte imaginária de  $G$  pode ser escrita como

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \pi^{-1} |\text{Im}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)|, \quad (2.15)$$

e está estreitamente conectada ao espectro de fotoemissão (veja a equação A.11 do Apêndice A para mais detalhes). Os estados das quase-partículas são identificados como picos estreitos na função espectral interagente. A posição e a largura do pico determinam a energia e o inverso do tempo de vida da quase-partícula, respectivamente. Neste contexto, a função de Green contém informação espectral sobre as excitações de *uma partícula*; os polos de  $G$  fornecem as correspondentes energias de excitação.

A relevância física da função de Green pode ser ressaltada expressando  $G$  em termos das funções de onda e das energias das quase-partículas via sua função espectral  $\mathcal{A}$ . Considerando  $E_{N,i}$  como a energia do sistema de  $N$  elétrons no estado  $i$  ( $i = 0$  para o estado fundamental), define-se a amplitude  $\Psi_i(\mathbf{r})$  e a energia  $E_i$  da quase-partícula como [112]

$$\begin{aligned} \Psi_i(\mathbf{r}) &= \langle N, 0 | \hat{\Psi}(\mathbf{r}) | N + 1, i \rangle, & E_i &= E_{N+1,i} - E_{N,0} \quad \text{para } E_i \geq \mu, \\ \Psi_i(\mathbf{r}) &= \langle N - 1, i | \hat{\Psi}(\mathbf{r}) | N, 0 \rangle, & E_i &= E_{N,0} - E_{N-1,i} \quad \text{para } E_i < \mu. \end{aligned} \quad (2.16)$$

As amplitudes das quase-partículas obedecem à relação de completeza, mas são não normalizadas e linearmente dependentes. Introduzindo o conjunto completo de auto-estados na definição de  $G$  (Eq. 2.14) e a transformada de Fourier para o espaço da energia, identificamos as energias das quase-partículas como os polos da função de Green

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_i \frac{\Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_i^*(\mathbf{r}')}{E - E_i} \equiv \int_c \frac{\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E')}{E - E'} dE'. \quad (2.17)$$

A integral define a função peso espectral

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \equiv \sum_i \Psi_i(\mathbf{r})\Psi_i^*(\mathbf{r}')\delta(E - E_i) \quad (2.18)$$

e a integração de contorno  $C$  corre infinitesimalmente acima do eixo real  $E'$  para  $E' < \mu$  e infinitesimalmente abaixo para  $E' > \mu$ .

Negligenciando os efeitos de troca e correlação além da aproximação de Hartree leva ao Hamiltoniano não interagente de *uma partícula*  $\hat{H}^0$  cuja correspondente função de Green  $G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$  descreve a propagação uma partícula em um sistema de  $N + 1$  partículas não interagentes. Com o conjunto completo de funções de onda de *uma partícula* ortonormalizadas  $\Phi_i(\mathbf{r})$  e energias reais de *partícula independente*  $\epsilon_i$ , pode-se escrever a representação espectral de  $G^0$  como segue

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_i \frac{\Phi_i(\mathbf{r})\Phi_i^*(\mathbf{r}')}{E - \epsilon_i} \equiv \int_C \frac{\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E')}{E - E'} dE'. \quad (2.19)$$

A evolução temporal da função de Green interagente é determinada pela auto-energia da quase-partícula via a equação de Dyson [116] (uma derivação mais detalhada da Eq. 2.20 é feita no Apêndice A),

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \iint G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; E)\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; E)G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; E)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (2.20)$$

Ao invés de determinar a energia das quase-partículas indiretamente como os pólos da função de Green, é mais conveniente obter estas energias como solução da equação de quase-partículas (Eq. (2.12)), a qual é formalmente similar à equação de *uma partícula* de Kohn-Sham (Eq. (2.5)), mas as soluções da equação de quase-partícula (ou seja, as  $E_i^{QP}$  e as  $\Psi_i^{QP}$ ) têm significado físico diferentemente das ferramentas matemáticas introduzidas pela DFT.

Sempre que possível escolhe-se como ponto de partida um Hamiltoniano  $H^0$  adequado, cujas funções de onda  $\Phi_i(\mathbf{r})$  são aproximadamente idênticas às funções de onda de quase-partícula  $\Psi_i(\mathbf{r})$ , cuja escolha permite determinar as energias de quase-partícula via teoria de perturbação de primeira ordem [89]. Assumindo  $\hat{H}^0 = \hat{H}^{KS}$ , com  $\langle \Phi_i | \Psi_i \rangle \approx 1$ , podemos procurar uma solução perturbativa para a Eq. 2.12 com respeito a  $(\Sigma - V_{xc})$ , onde  $V_{xc}$  é o potencial de troca e correlação de Kohn-Sham. Assim, a equação de quase-partícula deve ser determinada auto-consistentemente [16] de

$$E_i = \epsilon_i + \langle \Psi_i | \Sigma(E_i) - V_{xc} | \Psi_i \rangle \approx \epsilon_i + Z_i \langle \Psi_i | \Sigma(\epsilon_i) - V_{xc} | \Psi_i \rangle, \quad (2.21)$$

onde o peso de quase-partícula  $Z_i$  é definido como

$$Z_i = \left[ 1 - \left. \frac{\partial \Sigma_i(E)}{\partial E} \right|_{E=\epsilon_i} \right]^{-1}, \quad \Sigma_i(E) \equiv \langle \Phi_i | \Sigma(E) | \Phi_i \rangle. \quad (2.22)$$

Atualmente, a maioria dos cálculos de quase-partícula determinam as autoenergias via Eq. (2.21), logo que uma aproximação adequada para a auto-energia  $\Sigma$  tenha sido escolhida.

Todos os cálculos realizados dentro da aproximação  $GW$  começam com a escolha adequada de um Hamiltoniano de *uma partícula*, cujas autofunções e autovalores serão usados para construir o propagador  $G$  de *uma partícula*, a interação blindada  $W$  e a auto-energia  $\Sigma$ , como será descrito posteriormente. O Hamiltoniano de *partícula independente* escolhido aqui é o  $\hat{H}^{KS}$ , dentro da LDA. A DFT descreve as propriedades do estado fundamental, e em particular, a densidade eletrônica em princípio exatamente, mas não descreve os estados excitados precisamente [89]. Contudo, as funções de onda LDA são uma boa aproximação para as funções de onda das quase-partículas, de forma que cálculos  $GW$  partindo da DFT-LDA são computacionalmente mais eficientes que cálculos  $GW$  realizados usando outros método de *uma partícula* [117].

### 2.2.3 Cálculo de quase-partícula utilizando aproximação GW

A aproximação *GW* pode ser considerada como a primeira iteração das equações de Hedin, i.e., a função de vértice é considerada igual a unidade (para mais detalhes sobre as equações de Hedin, veja o Apêndice B da presente tese). Assim, ignorando as correções de vértice, as equações que possibilitam encontrar as energias das quase-partículas (resolver a equação 2.21) via *GW* são

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = i \int dE' e^{iE'\delta} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E + E') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E'), \quad (2.23)$$

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \int d\mathbf{r}'' \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E) v(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}), \quad (2.24)$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}'' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \chi_0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; E), \quad (2.25)$$

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -i \int dE' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' - E) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E'), \quad (2.26)$$

onde  $v$  é o potencial de Coulomb puro,  $\varepsilon$  é a função dielétrica, e  $\chi_0$  é a polarizabilidade (ou a função resposta) não interagente, calculada dentro da aproximação RPA<sup>5</sup> [118].

No espaço de frequência, a interação dinamicamente blindada  $W$  é determinada como uma convolução do inverso da matriz dielétrica com a interação de Coulomb pura. Da Eq. (2.24), pode-se ver que  $W$ , via a matriz dielétrica, introduz efeitos de correlação dependente da energia. O inverso da matriz dielétrica  $\varepsilon^{-1}$  descreve a blindagem em um sólido quando campos locais, devido aos efeitos da inhomogeneidade da densidade, são levados em consideração.

---

<sup>5</sup>Do inglês Random Phase Approximation

Dentro deste contexto, a função de Green de *uma partícula* pode ser escrita como

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\Phi_i(\mathbf{r})\Phi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_i + i\eta \operatorname{sgn}(\epsilon_i - \mu)}, \quad (2.27)$$

onde os  $\Phi_i$  e  $\epsilon_i$  são as autofunções e autoenergias do Hamiltoniano de *uma partícula* escolhido e  $\mu$  é o potencial químico. Para o procedimento iterativo usamos as autoenergias e as autofunções de quase-partícula resultantes da Eq. (2.21) e as atualizamos a cada iteração na função de Green dada acima.

Atualmente, a maioria dos procedimentos utilizando *GW* evitam cálculos completamente auto-consistente de  $G$  e  $W$ , mas encontram boas aproximações para  $G$  e  $W$  separadamente, i. e., tais cálculos optam por encontrar o melhor  $G$  e o melhor  $W$  e depois determinar  $\Sigma$  via Eq. (2.23) sem iterações adicionais.

A auto-consistência parcial, onde apenas as autoenergias são atualizadas a cada iteração e as autofunções são mantidas fixas, tem se mostrado um dos procedimentos *GW* que mais apresenta acordo com os varoles experimentais. A chamada aproximação  $GW_0$  é um exemplo que combina precisão e eficiência computacional, dentro desta aproximação as autoenergias são atualizadas apenas na função de Green  $G$  e mantidas fixas, iguais as do Hamiltoniano de *uma partícula*, para a interação blindada  $W$ . Assim,

$$G^N(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\Phi_i(\mathbf{r})\Phi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - E_i^N + i\eta \operatorname{sgn}(\epsilon_i - \mu)}, \quad (2.28)$$

onde as energias  $E_i^N$  são atualizadas a cada N-ésima iteração de  $G$ .

#### 2.2.4 A aproximação *GW* com o método PAW

Vários métodos têm sido desenvolvidos para descrever a interação elétron-núcleo e resolver as equações resultantes do método KS, cujas autofunções e autovalores são usa-

dos como ponto de partida para muitos cálculos  $GW$ . Os métodos mais usados podem ser divididos em duas classes: (i) os métodos lineares [119], e (ii) o métodos dos pseudopotenciais [120]. Contudo, a descrição de estados altamente localizados, via método dos pseudopotenciais, requer um número muito grande de ondas planas e diminui drasticamente a convergência em cálculos  $GW$ , além do surgimento de outros problemas com informações fisicamente relevantes da região perto do núcleo, como informações da densidade de carga e da função de onda nessa região que podem ser distorcidas e até mesmo perdidas. Por outro lado, embora o uso de potenciais baseados em ondas planas linearmente aumentadas (FLAPW<sup>6</sup>) juntamente com métodos  $GW$  forneçam funções resposta mais precisas e imparciais, esta combinação resulta em cálculos difíceis, pesados, bem como computacionalmente impraticáveis em muitos casos [121].

Uma alternativa bem sucedida é o método PAW<sup>7</sup> [122, 123, 124], uma união conveniente da simplicidade dos pseudopotenciais com a precisão dos métodos lineares<sup>8</sup>. O método PAW tem três maiores vantagens: (i) do método FLAPW ele herda a rápida convergência com respeito ao tamanho do conjunto base, e portanto, pode ser aplicado eficientemente para elétrons  $d$  e  $f$ ; por outro lado, (ii) é um método “potencial completo” (*full-potential*) sem aproximações para a forma da distribuição de carga, permitindo resultados exatos, em princípio, dentro do esquema teórico considerado; adicionalmente, (iii) comparado com outros métodos *full-potential*, ele retém a simplicidade do método dos pseudopotenciais. Mais informações sobre a implementação do esquema  $PAW + GW$  para cálculos de quase-partícula podem ser encontradas no trabalho de Shishkin e Kresse [123].

---

<sup>6</sup>Do inglês full-potential linear augmented plane-wave method.

<sup>7</sup>Full-potential projector augmented wave method.

<sup>8</sup>Uma revisão mais detalhada sobre os métodos lineares, pseudopotenciais e sobre os métodos que deram origem à formulação do PAW pode ser encontrada na referência[125] e referências lá citadas.



## 2.3 Absorção ótica via a equação de Bethe-Salpeter (BSE)

O espectro de absorção pode ser obtido da parte imaginária da função dielétrica macroscópica,

$$\varepsilon_M(\omega) \equiv \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{G}=0, \mathbf{G}'=0}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (2.29)$$

onde a função dielétrica microscópica no espaço recíproco e das frequências é escrita da seguinte forma

$$\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - v(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.30)$$

Aqui  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{G}'$  são os vetores da rede recíproca,  $\mathbf{q} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  representa o vetor de Bloch da onda incidente e  $v(\mathbf{q}, \mathbf{G})$  é o potencial de Coulomb puro.  $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$  é a matriz polarizabilidade irreduzível do formalismo de partícula independente, como derivado por Alder e Wiser [126, 127] no contexto da aproximação de campo auto-consistente. A matriz polarizabilidade escrita na notação de Bloch pode ser escrita como

$$\chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n, n', k} 2w_k (f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{n\mathbf{k}}) \times \frac{\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle}{\epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n\mathbf{k}} - \omega - i\eta}, \quad (2.31)$$

onde  $\eta$  é um número infinitesimal,  $\Omega$  o volume da célula primitiva, e  $w_k$  e  $f$  são as funções peso do ponto  $k$  e de Fermi-Dirac, respectivamente. Este método pode ser explicado em mais detalhes na referência [128].

Se os orbitais usados para construir  $\chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega)$  são aqueles obtidos a partir da solução das equações de KS, temos o espectro de absorção RPA, se em vez disso os orbitais usados são os calculados via aproximação  $GW$ , temos o espectro de absorção  $GW$ -RPA.

Embora o método  $GW$ -RPA corrija satisfatoriamente os orbitais KS, substituindo-os pelas energias de quase-partículas e fornecendo *gaps* de energias em bom acordo com os experimentais, muita discrepância ainda tem sido observada entre os espectros de absorção obtidos dentro desta aproximação e aqueles obtidos experimentalmente. Esta discrepância se deve ao fato de que, apenas uma boa descrição do potencial de ionização (adição de um buraco ao sistema) dada pelo  $GW - RPA$  não é suficiente, é necessário que, no caso do espectro de absorção, além da adição do buraco ao estado fundamental um elétron na presença do buraco seja também considerado. Portanto, um termo de correção adicional para o potencial, devido à interação elétron-buraco, deve ser levada em consideração quando os espectros de absorção são calculados. Uma opção é inserir a interação elétron-buraco via solução da equação de Bethe-Salpeter - BSE<sup>9</sup> [20]. A teoria de Bethe-Salpeter é formulada em termos de propagadores de duas partículas, os quais são funções de *quatro pontos*, descrevendo o movimento de duas partículas através do sistema (mais detalhes sobre o desenvolvimento da BSE são dados no Apêndice C). A BSE de quatro pontos pode ser escrita da seguinte forma

$$\chi(1234) = \chi_0(1234) + \int d(5678)\chi_0(1256)K(5678)\chi(7834), \quad (2.32)$$

onde

$$K(1234) = \delta(12)\delta(34)v(13) - \delta(13)\delta(24)W(12) \quad (2.33)$$

é o *kernel* que contém a contribuição de troca da interação elétron-buraco (primeiro termo) e a atração elétron-buraco (segundo termo). Aqui é usada a notação da referência [89], onde 1 representa a coordenada espacial e temporal,  $\mathbf{r}_1 t_1$ .

A equação de quatro pontos para  $\chi$  pode ser transformada em um problema de autovalor envolvendo um hamiltoniano efetivo de duas partículas,  $H_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^{2p}$ . Usando esta transformação e a blindagem estática para o interação de Coulomb  $W$ , a equação

---

<sup>9</sup>Do inglês Bethe-Salpeter equation - BSE.

efetiva de duas partículas toma a seguinte forma simplificada e independente da energia,

$$\sum_{n_2 n_3} \{ (\epsilon_{n_2} - \epsilon_{n_1}) \delta_{n_1 n_3} \delta_{n_2 n_4} + (f_{n_1} - f_{n_2}) [v_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} - W_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}] \} A_\lambda^{(n_3 n_4)} = E_\lambda A_\lambda^{(n_1 n_2)}, \quad (2.34)$$

onde  $n$  são orbitais de *uma partícula*,  $v_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \langle n_1 n_2 | v | n_3 n_4 \rangle$  e  $W_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \langle n_1 n_2 | W | n_3 n_4 \rangle$ . Se consideramos apenas a parte ressonante do hamiltoniano de *duas partículas*, i.e., a parte misturando apenas transições de frequência positiva, o operador resultante é hermitiano e seus autovetores são ortogonais. Assim, obtém-se uma forma simplificada para a função dielétrica macroscópica  $\epsilon_M(\omega)$ <sup>10</sup>, cuja parte imaginária fornece o espectro de absorção ótica,

$$\epsilon_M(\omega) = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} v_0(\mathbf{q}) \sum_\lambda \frac{|\sum_{n_1 n_2} \langle n_1 | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | n_2 \rangle A_\lambda^{(n_1 n_2)}|^2}{\omega - E_\lambda + i\eta}. \quad (2.35)$$

A equação acima inclui os efeitos excitônicos no espectro de absorção e em muitos casos diferente fortemente daqueles obtidos dentro das aproximações RPA e GW-RPA.

---

<sup>10</sup> $\epsilon_M(\omega)$  é escrita aqui no espaço recíproco e das frequências.

# Propriedades Óticas de Nanoestruturas Derivadas de Silanos

## 3.1 Introdução

As nanoestruturas e nanopartículas de SiC saturadas com hidrogênio, bem como os pontos quânticos feitos de silício, têm se mostrado materiais promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos devido aos efeitos de luminescência [3, 129] observados recentemente nestes sistemas [24, 25, 26, 27, 28]. Além disso, a variedade de tamanhos, combinações das ligações  $Si - C$ , reconstruções de superfícies, matrizes nas quais estas estruturas podem estar embebidas, fazem do estudo das propriedades óticas de nanoestruturas contendo a ligação  $Si - C$  uma linha de pesquisa com muitas situações de interesse a serem exploradas. Motivados pelo comportamento excepcional apresentado pelos nanossistemas derivados de silanos, e pela falta de informações sobre as propriedades óticas destes materiais quando correções de muitos corpos são consideradas, realizamos cálculos *ab initio* do espectro de quase-partículas e do espectro de absorção ótica dos silanos  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$ , e dos persilastafanos  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ .

Neste capítulo, apresentamos o estudo dos efeitos do tamanho, da concentração de Si, e das correções de muitos corpos sobre o *gap* de energia do  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$ ,  $Si_8(CH_3)_8$  e  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ . Além disso, serão mostrados os resultados para os espectros de absorção ótica (obtidos a partir de cálculos DFT) de todos os sistemas estudados aqui. Os espectros de todos os sistemas são calculados da RPA, mas apenas para o caso do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  o espectro RPA é comparado com o obtido a partir da inclusão de efeitos excitônicos via solução da BSE.

## 3.2 Detalhes Computacionais

### Estados eletrônicos e polarizabilidades dinâmicas

Os cálculos de otimização de geometria e de estrutura eletrônica do estado fundamental das nanoestruturas derivadas de silanos foram realizados utilizando o método DFT-LDA [83, 84], como implementado no código VASP [124, 130, 131]. Como conjunto base, foi utilizado o método PAW [122, 123] com energia cinética de corte da onda plana de 742,5 eV para todos os silanos e 400 eV para os oligosilanos. Para as otimizações, a Zona de Brillouin foi mapeada usando apenas o ponto  $\Gamma$  em caixas cúbicas com lado de 17 Å. As posições atômicas foram otimizadas dentro de um critério de 0,01 eV/Å para as forças atômicas e o critério de convergência para os cálculos de energia total considerado foi de  $10^{-5}$  eV.

As polarizabilidades dinâmicas foram obtidas com o método RPA, como implementado no código VASP [128], considerando uma média de 450 bandas no cálculo da polarizabilidade dependente da frequência, a qual foi avaliada até 20 eV. Neste processo, a matriz dielétrica dependente da frequência é calculada depois que o estado fundamental tenha sido determinado. A parte imaginária da matriz dielétrica (como dada pela Eq. 2.29) é determinada pela soma sobre os estados vazios de Kohn-Sham, enquanto que a parte real é obtida pela transformação de Kramers-Kronig [130, 131].

### Cálculos de quase-partícula na aproximação $GW_0$ dependente da frequência

Os *gaps* eletrônicos de quase-partículas<sup>1</sup> dos silanos e persilastafanos foram calculados a partir de cálculos DFT, como descritos na subseção anterior, dos quais foram obtidos os autovalores e as autofunções KS que fornecem o espectro de absorção de *partícula independente*. Como mencionado no Capítulo 2, no cálculo de quase-partícula foi empregado o método  $GW$  dependente da frequência dentro do esquema PAW [123], como implementado no pacote computacional VASP. Para corrigir os valores dos *gaps* obtidos com a aproximação LDA, nós iniciamos os cálculos a partir de um  $G_0W_0$  *single shot*. Então o conjunto dos valores de quase-partículas foram iterados quatro vezes, onde o potencial blindado de Coulomb é mantido fixo, igual ao  $W_0$  obtido via DFT, e apenas os autovalores da função de Green de *uma partícula* são atualizados na iteração. Este procedimento é comumente chamado  $GW_0$  [132, 133]. Durante os cálculos  $GW$  dependente da frequência foram utilizadas 450 bandas, 80 pontos para a frequência, e uma energia de corte de 80 eV para a função resposta. Este critério foi escolhido de forma a descrever igualmente os estados eletrônicos dos todos sistemas [134].

### Efeito de muitos corpos sobre o espectro de absorção ótica

Os espectros de quase-partícula são calculados via teoria de perturbação de primeira ordem, a partir de cálculos DFT-LDA utilizando pseudopotenciais<sup>2</sup> de norma conservada [135] combinados com o conjunto base de ondas planas, como implementado no código computacional ABINIT [136]. Para calcular os efeitos de muitos corpos devido à interação elétrons-buraco nós utilizamos o programa ABINIT juntamente com o código EXC<sup>3</sup> [137], os quais seguem a seguinte sequência: (i) os orbitais KS são calculados dentro da DFT-LDA; (ii) o potencial de troca e correlação  $V_{xc}$  é substituído pelo operador auto-energia  $\Sigma$ ; (iii) então o espectro de quase-partícula é calculado via BSE levando em

---

<sup>1</sup>Obtidos a partir do método de quase-partículas.

<sup>2</sup>Os pseudopotenciais foram gerados a partir do código Fritz-Haber-Institute (FHI) empregando o esquema de Troullier-Martins.

<sup>3</sup>Informação adicional sobre o código EXC pode ser encontrada online em <http://etsf.polytechnique.fr/exc/>.

conta os efeitos de campo local e a interação elétron-buraco. Uma caixa retangular de  $12 \times 11 \times 11 \text{ \AA}^3$  foi escolhida como a supercélula empregada no cálculo do espectro de quase-partícula. Um total de 220 orbitais KS foram calculados e 200 deles foram corrigidos, com energia cinética de corte da onda plana de 164 eV, onde a frequência imaginária para o cálculo da blindagem foi 5 eV.

## 3.3 Resultados

### 3.3.1 Estados eletrônicos e propriedades óticas

O tetrametilsilano  $Si(CH_3)_4$  é um composto comumente usado como padrão interno para calibragem de deslocamento químico em  $^1H$ ,  $^{13}C$  e  $^{29}Si$  em espectroscopias NMR<sup>4</sup>, mas é também aplicado na indústria de aviação como um combustível [138]. Devido ao seu caráter altamente simétrico, e por ser uma das moléculas mais fundamentais contendo silício, o tetrametilsilano e seus derivados têm sido extensivamente investigados [139, 140, 141, 142]. Além disso, o  $Si(CH_3)_4$  pertence a uma classe de materiais ricos em hidrogênio que são alternativas promissoras para supercondutividade a baixa pressão e fabricação de materiais leves para armazenamento de hidrogênio [138]. O  $Si(CH_3)_4$  é também um modelo de silano interessante para compreender as propriedades de outros silanos maiores e mais complexos.

É válido ressaltar que todas as geometrias dos silanos estudados aqui são mínimos de energia (veja as referências supracitadas e [143]) e portanto não é necessário apresentarmos aqui detalhes do espectro vibracional destas estruturas. Usando nossa metodologia (implementada no VASP) seria necessário realizar um cálculo equivalente ao cálculo de dispersão de fônons. Assim, consideraremos apenas as estruturas otimizadas.

As estruturas otimizadas do  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$ , são mostradas

---

<sup>4</sup>Do inglês, nuclear magnetic resonance spectroscopy.

na Figura 3.1. Depois da relaxação, os comprimentos de ligação  $Si - Si$  e  $Si - C$  apresentam valores bem definidos. Tal comportamento pode ser atribuído à alta simetria destes sistemas. Na Tabela 3.1, são mostrados os comprimentos de ligação para os três silanos. Podemos ver que as ligações tipo  $Si - C$  apresentam variação pouco significativa, uma vez que o comprimento de ligação  $Si - C$  para o  $Si(CH_3)_4$  é  $1,86 \text{ \AA}$  e para o  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$  é  $1,87 \text{ \AA}$ . Nossos resultados para os comprimentos de ligação concordam com trabalhos anteriores [141, 142, 143]. Por exemplo, a distância  $Si - C$  do tetrametilsilano obtida na Ref [142] é  $1,87 \text{ \AA}$ , esta mesma distância para o  $Si_4(CH_3)_8$  segundo a Ref. [143] é de  $1,89 \text{ \AA}$ . No caso dos  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$ , as ligações tipo  $Si - Si$  têm valores muito similares, mesmo apresentando geometrias diferentes (no  $Si_4(CH_3)_8$  os átomos de Si formam um quadrado, enquanto no  $Si_8(CH_3)_8$ , os átomo de Si forma um cubo). O valor encontrado na Ref. [143] para a distância  $Si - Si$  do  $Si_4(CH_3)_8$  é de  $2,36 \text{ \AA}$ , em acordo com os nossos resultados. Podemos notar que, mesmo aumentando o número de átomos de Si nestes sistemas derivados de silanos, agregados maiores podem ser formados mantendo-se as características estruturais e de simetria.

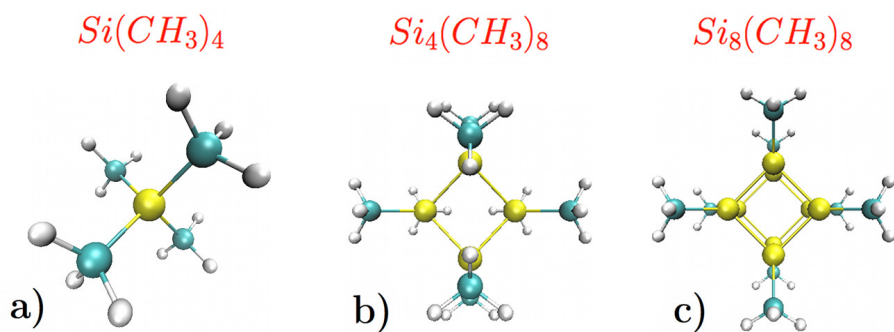


Figura 3.1: Estruturas otimizadas dos silanos: a)  $Si(CH_3)_4$ ; b)  $Si_4(CH_3)_8$ ; e c)  $Si_8(CH_3)_8$ .

Na Figura 3.2 são apresentadas as densidade de estados (DOS) e os orbitais próximos ao nível de Fermi, calculados para os três silanos. Os orbitais mostrados nesta figura são o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO<sup>5</sup>) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO<sup>6</sup>). Podemos ver que o HOMO do  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$  apresenta

<sup>5</sup>Do inglês Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO.

<sup>6</sup>Do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO.



sua distribuição de carga predominantemente ao longo das ligações  $Si - Si$ , que resulta em deslocalização dos elétrons  $\sigma$  sobre a estrutura de silício; este comportamento é característico dos polissilanos cíclicos. Em contraste com estes dois sistemas, o HOMO do  $Si(CH_3)_4$  tem uma parte de sua distribuição ao longo da ligação  $Si - C$ , mas também apresenta distribuição de carga significativa sobre dois átomos de carbono. Os LUMO's do  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$  também são semelhantes entre si, com distribuição de carga acima e abaixo da estrutura de silício e dentro do cubo, para o  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$ , respectivamente. Outra vez o  $Si(CH_3)_4$  não se assemelha aos outros dois sistemas do seu grupo, apresentando um LUMO com distribuição de carga apenas sobre os átomos de carbono.

Tabela 3.1: Comprimento de ligação (em  $\text{Å}$ ) entre os átomos de Si-C e Si-Si, calculados dentro da DFT-LDA para o  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$ ,  $Si_8(CH_3)_8$ ,  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ .

Sistema	Si-C	Si-Si <sup>a</sup>	Si-Si <sup>b</sup>	Si-Si <sup>c</sup>
$Si(CH_3)_4$	1,86	-	-	-
$Si_4(CH_3)_8$	1,87	2,34	-	-
$Si_8(CH_3)_8$	1,87	2,37	-	-
$Si_7H_6(CH_3)_6$	1,86	2,34	2,31	-
$Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$	1,89	2,37	2,34	2,34

<sup>a</sup>Comprimento de ligação entre os átomos de Si formando um quadrado no caso do  $Si_4(CH_3)_8$ , formando um cubo no caso do  $Si_8(CH_3)_8$ , e entre os átomos de Si nos centros dos oligossilanos.

<sup>b</sup>Comprimento de ligação entre o átomo de Si do centro e o Si das extremidades.

<sup>c</sup>Comprimento de ligação entre os átomos de Si que formam uma ponte entre os dois centros do  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ .

A forma do HOMO e LUMO do  $Si(CH_3)_4$  é semelhante àquela apresentada pelo  $Si_5H_{12}$  reportado no trabalho de Degoli *et al.* [144], que tem simetria parecida com a do tetrametilsilano. No caso do  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$ , seus HOMO's são semelhantes aos HOMO's dos agregados contendo anéis de silício em sua estrutura, como mostrado por Degoli *et al.*, onde estas distribuições de carga de caráter tipo  $\sigma$  estão predominantemente ao longo das ligações  $Si - Si$ , assim como as vistas na Figura 3.2 para o  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$ . Os LUMO's destes dois sistemas também estão de acordo com LUMO's dos

agregados correlatos apresentados na Ref. [144].

Uma primeira estimativa para os *gaps* de energia do  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$  é feita a partir da diferença entre o LUMO e o HOMO destes sistemas. Na primeira coluna da Tabela 3.2 são mostrados os *gaps* de energia, calculados via DFT-LDA, para os três silanos. Podemos ver que o efeito do tamanho sobre os *gaps* de energia segue um comportamento esperado: quanto maior o sistema, menor o seu gap. Esta tendência pode ser vista claramente da DOS destes sistemas representadas na Figura 3.2.

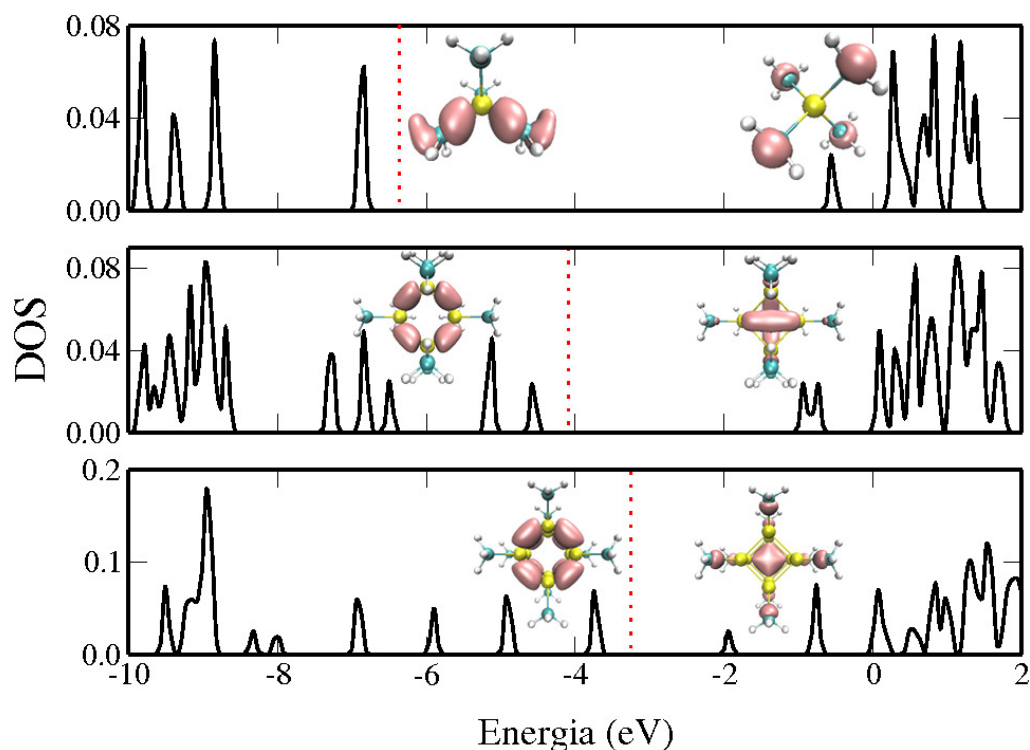


Figura 3.2: Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_8$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto  $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi.

Os  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$  são persilastafanos recentemente sintetizados por Iwamoto e colaboradores [9], que apresentam propriedades interessantes devido à sua forma estrutural peculiar e sua tendência de oligomerização. A estrutura obtida experimentalmente é mostrada na Figura 1.2. Como dito em seu artigo, os autores usaram

uma estrutura auxiliar para realizar os cálculos DFT, omitindo alguns átomos de H da estrutura original. Em nosso trabalho analisaremos dois destes persilastafanos, com um e dois centros. Na Figura 3.3 são mostradas as estruturas otimizadas do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ . Podemos ver que aumentando o número de oligômeros, ou seja, indo do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  para o  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ , as características estruturais do monômero formador são mantidas. Da Tabela 3.1, podemos ver que os comprimentos de ligação do tipo  $Si - C$  e  $Si - Si$  não variam significativamente quando comparamos estes dois sistemas entre si.

Tabela 3.2: *gaps* HOMO-LUMO calculados via DFT-LDA e via método QP- $GW_0$  (em eV), e o momento de dipolo (em D) calculado para as nanoestruturas derivadas do silano.

Sistema	DFT-LDA	QP- $GW_0$	Momento de dipolo
$Si(CH_3)_4$	6,32	10,18	0,00
$Si_4(CH_3)_8$	3,63	8,28	0,01
$Si_8(CH_3)_8$	1,79	5,44	0,03
$Si_7H_6(CH_3)_6$	4,00	7,72	0,03
$Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$	3,52	6,82	0,11

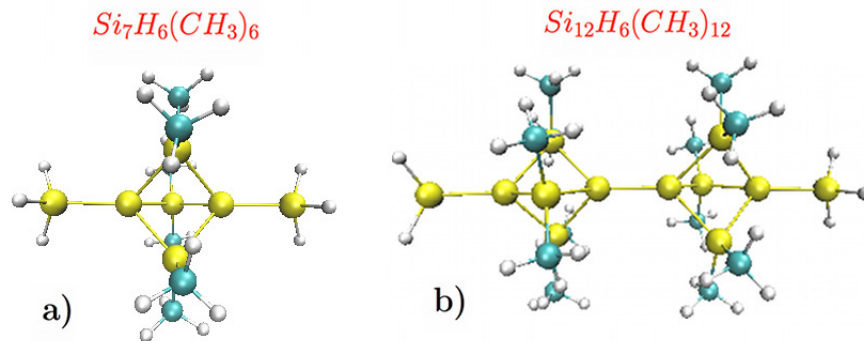


Figura 3.3: Estruturas otimizadas dos persilastafanos: a)  $Si_7H_6(CH_3)_6$ ; e b)  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ .

Na Figura 3.4, apresentamos a DOS e as densidades de carga próximas ao nível de Fermi, calculadas para  $Si_7H_6(CH_3)_8$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ . O HOMO de ambos os agregados apresentam densidade de carga ao longo das ligações  $Si - Si$  sobre a gaiola de silício.

O LUMO está distribuído predominantemente dentro das gaiolas e sobre os átomos de silício. Esta deslocalização dos elétrons em ligações tipo  $\sigma$  é uma das razões pelas quais estes sistemas são tão interessantes. Este comportamento característico dos oligossilanos cíclicos concatenados é confirmado em nosso trabalho, que está em bom acordo com o trabalho de Iwamoto *et al.*. Podemos inferir dos orbitais de fronteira destes sistemas que as primeiras transições eletrônicas ocorreram entre os átomos de silício ou para os orbitais dentro das gaiolas. Os *gaps* de energia calculados para os dois persilastafanos via DFT-LDA, são listados na Tabela 3.2. Podemos ver que devido à semelhança entre os HOMO's e LUMO's destes dois sistemas seus *gaps* de energia são muito parecidos. As semelhanças observadas nas propriedades estruturais e eletrônicas destes dois persilastafanos podem ser atribuídas à oligomerização.

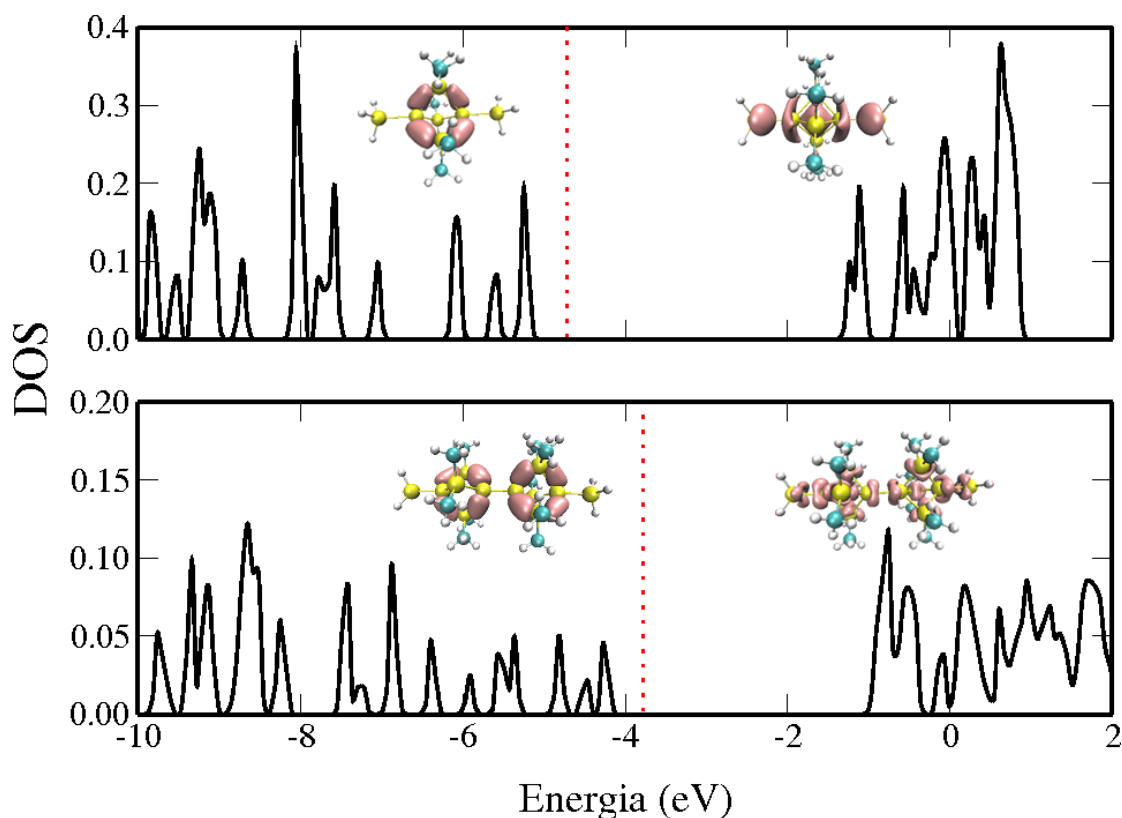


Figura 3.4: Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do  $Si_7H_6(CH_3)_8$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto  $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi.

A diferença HOMO-LUMO calculada via DFT-LDA em nosso trabalho, para os sistemas  $Si_7H_6(CH_3)_8$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ , apresenta valores semelhantes àqueles encontrados por Iwamoto em seu trabalho. No referido trabalho, Iwamoto [9] apresenta o *gap* HOMO-LUMO calculado no nível de B3LYP/def2-TZVP//B3LYP/6-31G(d), cujo valor é aproximadamente 5,5 e 4,9 eV para  $Si_7H_6(CH_3)_8$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ , respectivamente.

Embora tenha sido discutido no Capítulo 2 que para descrever corretamente os espectros de absorção de nanoestruturas é preciso incluir efeitos de muitos corpos, a aproximação RPA ainda é uma boa estimativa que fornece informações qualitativas importantes a respeito da absorção ótica de sistemas em escala nanométrica. Nas Figuras 3.5 e 3.6 são mostrados os espectros de absorção, calculados com a RPA, para todos os sistemas estudados neste capítulo. No caso do  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_3$  (ver Figuras 3.5), os espectros foram simulados dentro da faixa de energia 2–20 eV, onde absorções em altas energias são observadas, exceto para o  $Si_8(CH_3)_3$ , cujo pico mais relevante é calculado em torno de 5 eV e as absorções em altas energias são menos intensas.

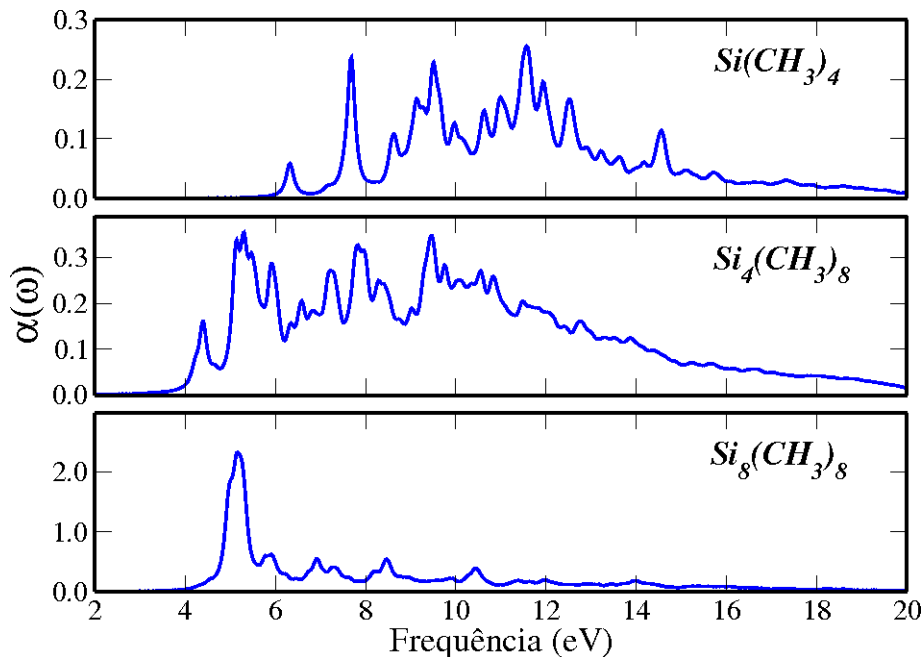


Figura 3.5: Espectros de absorção do  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_3$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias.

Em contraste com os espectros dos três silanos, os espectros de absorção dos persilastafanos (ver Figura 3.6) são muito parecidos entre si, cujo início da absorção é por volta de  $3,0 \text{ eV}$ . Para estes dois sistemas os espectros foram calculados na faixa de energia de  $2 - 18 \text{ eV}$ . Os dois espectros apresentam picos mais acentuados na faixa de energia entre  $3,0$  e  $6,0 \text{ eV}$ , enquanto para energias mais altas, entre  $6,0$  e  $14,0 \text{ eV}$ , a intensidade de absorção é menor. De fato, as absorções relevantes desses persilastafanos ocorrem entre  $3$  e  $8 \text{ eV}$ . Como já destacado na literatura [9], estes sistemas são de grande interesse, uma vez que absorvem na faixa ultravioleta-visível.

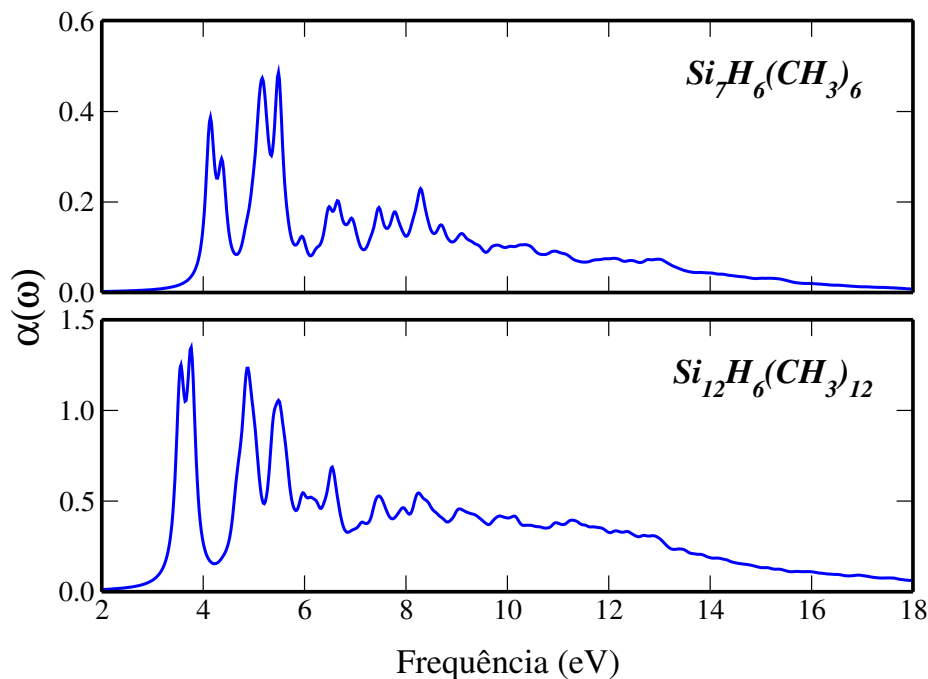


Figura 3.6: Espectros de absorção do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias.

Iwamoto e colaboradores [9] mostram em seu trabalho o espectro de absorção experimental dos persilastafanos em hexano, em temperatura ambiente. Os autores chamam a atenção para o deslocamento do espectro para energias mais baixas do  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$  em comparação com espectro do  $Si_7H_6(CH_3)_6$ . O valor experimental do início da absorção do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  [ $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ ] está em torno de  $5,60 \text{ eV}$  [ $4,76 \text{ eV}$ ], um deslocamento de  $0,84 \text{ eV}$  para o vermelho. Enquanto em nosso trabalho, encontramos para o  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$

um deslocamento de  $0,90\text{ eV}$  para o vermelho em comparação com o início da absorção do  $Si_7H_6(CH_3)_6$ .

É bem conhecido que os métodos de campo médio fornecem apenas estimativas para os *gaps* de energias porque seu formalismo não é capaz de descrever corretamente o potencial de interação eletrônica quando estados com  $(N \pm 1)$  elétrons são considerados. Com o objetivo de fornecer informações mais precisas sobre o *gap* de energia dos silanos e persilastafanos, apresentaremos na seção seguinte correções para os orbitais KS através da aproximação *GW*.

### 3.3.2 Correção $GW_0$ para os *gaps* de energia

Os *gaps* de energia calculados para os silanos e persilastafanos, considerando o esquema dependente da frequência, baseado no método PAW até o nível  $GW_0$ , são apresentados na Tabela 3.2. Podemos ver que a correção *GW* para os orbitais KS resulta em um aumento de aproximadamente  $3,5\text{ eV}$  no *gap* HOMO-LUMO de todos os sistemas considerados neste capítulo, exceto para o  $Si_4(CH_3)_8$ , cujo aumento do *gap* de energia é de  $4,65\text{ eV}$ . É interessante neste momento analisarmos a relação entre a concentração de Si em cada sistema e o *gap* corrigido via aproximação *GW*. Na Figura 3.7 é mostrada a variação do *gap* de energia em função da concentração de Si, que aqui é definida como a razão entre o número de átomos de Si e a soma  $(Si + C)$ . Como podemos notar, o *gap-GW* dos três silanos ( $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_3$ ) diminui com o aumento da concentração de Si, o que foi visto também quando os *gaps* eram obtidos via DFT. Contudo, no caso dos persilastafanos o comportamento é contrário. O sistema  $Si_7H_6(CH_3)_6$  com maior concentração de Si (0,54 %), em comparação com o  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$  com concentração de 0,50%, tem o maior *gap-GW*. Contudo, é importante enfatizar que, o tamanho do *gap* depende de muitos fatores, tais como efeitos de confinamento quântico e interação entre os orbitais próximos ao orbital mais alto ocupado, cuja análise foge do escopo deste trabalho.

Provavelmente, no caso dos persilastafanos, a disposição espacial dos orbitais que os compõem é mais importante para determinar o tamanho do *gap* do que a concentração de Si. Mesmo que exista uma tendência conhecida de diminuição do *gap* com o aumento do tamanho do sistema, esse aumento é muito pequeno no caso dos persilastafanos. Isto pode estar mais uma vez relacionado ao efeito de oligomerização, i.e., a quantidade de oligômeros adicionados ao sistemas não mudará significativamente a forma do HOMO e do LUMO, podendo-se formar fios moleculares com propriedades similares as do oligômero formador.

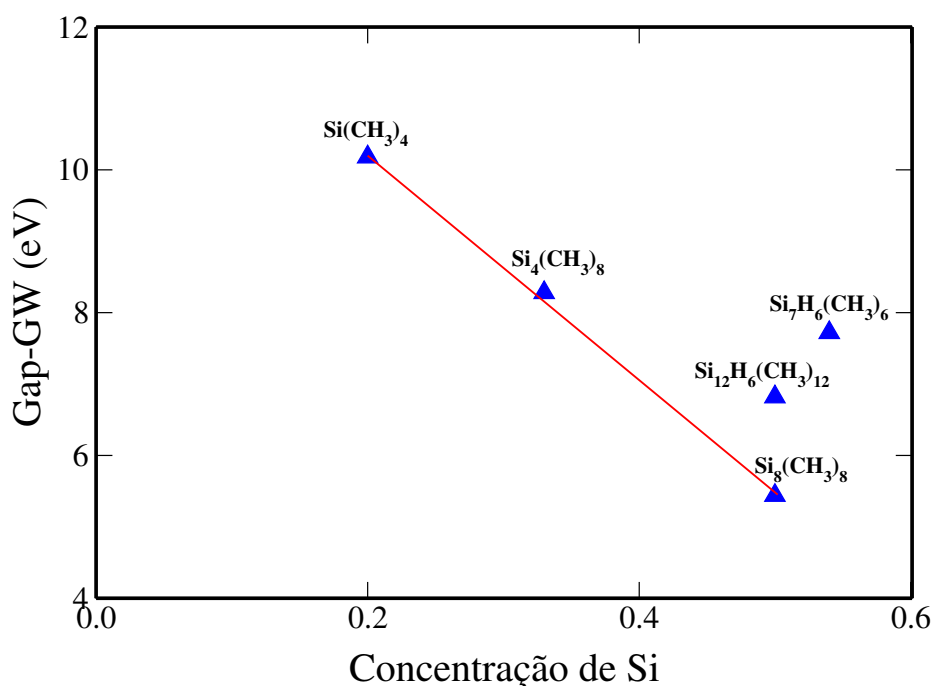


Figura 3.7: Variação do *gap* *GW* em função da concentração de silício. Comparação entre todos os sistemas derivados de silanos.

Os resultados corrigidos para os *gaps* HOMO-LUMO podem ser melhor entendidos quando analisamos explicitamente a diferença entre as energias LDA e *GW*, i.e.,  $\Delta GW = \epsilon_n^{QP} - \epsilon_n^{DFT}$ . Na Tabela 3.3, são mostradas as correções  $\Delta GW$  para o HOMO e o LUMO de todos os sistemas estudados neste capítulo. Podemos ver que a maior correção no HOMO (-2,16 eV) é para o  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Por outro lado, a maior correção para o LUMO (3,24 eV) é vista para o  $\text{Si}_4(\text{CH}_3)_8$ . Podemos inferir da Tabela 3.3 que o espectro de



absorção ótica do  $Si_4(CH_3)_8$  obtido a partir de cálculos  $GW$  deve sofrer maiores alterações (quando comparados com os outros sistemas estudados aqui) em relação ao espectro obtido via RPA, com o início da absorção deslocado para energias mais altas. Adicionalmente, podemos notar que os três últimos sistemas da Tabela 3.3 apresentam correções  $GW$  para o HOMO e para o LUMO muito similares, e são justamente os sistemas com praticamente a mesma concentração de Si.

Tabela 3.3: Correções  $GW$  para os níveis de energia HOMO e LUMO e para os *gaps* eletrônicos (em eV) dos sistemas derivados de silanos.

Sistema	$\Delta GW$ HOMO	$\Delta GW$ LUMO	<i>gap</i> $\Delta GW$
$Si(CH_3)_4$	-2,16	1,69	3,86
$Si_4(CH_3)_8$	-1,40	3,24	4,65
$Si_8(CH_3)_8$	-0,89	2,77	3,66
$Si_7H_6(CH_3)_6$	-0,97	2,76	3,72
$Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$	-0,75	2,55	3,30

Como mencionando na seção 2.3 do Capítulo 2, é necessário incluir a interação excitônica para descrever corretamente o espectro de absorção ótica de sistemas nanoestruturados. Por isso, na seguinte seção nós apresentamos o espectro de absorção ótica (apenas para o caso do  $Si_7H_6(CH_3)_6$ ) obtido via solução da equação de Bethe-Salpeter, incluindo todos os efeitos de campo local e interação elétron-buraco, segundo o esquema descrito no Capítulo 2 e na seção de detalhes computacionais deste capítulo.

### 3.3.3 Efeito de muitos corpos sobre o espectro de absorção ótica do $Si_7H_6(CH_3)_6$

A restrição de apresentar resultados apenas para o  $Si_7H_6(CH_3)_6$  é justificada pelo fato de que, mesmo investigando sistemas bem comportados, neutros, contendo ligações tipo Si-C estáveis, sem a presença de metais, como é caso das nanoestruturas derivadas

do silano estudadas nas seções anteriores, nos cálculos de muitos corpos envolvendo supercélulas a adição de um elétron (ou buraco) ao sistema induz flutuações de carga nas imagens periódicas, resultando em convergência muito lenta dependente do tamanho da supercélula [145]. Além dos problemas com alto custo computacional e convergência, a implementação de métodos que incluam os efeitos excitônicos em cálculos de propriedades óticas é ainda muito restrita.

Antes de apresentarmos os resultados do espectro de absorção do  $Si_7H_6(CH_3)_6$ , é interessante mostrarmos os cálculos feitos para o silano  $SiH_4$  (veja Figura 3.8), que foram usados para nos certificarmos de que o programa e o método usados descreveriam com confiança as propriedades óticas de pequenos agregados contendo silício. Uma vez que o silano tem seu espectro de absorção bem estudado por meio do método BSE+ $GW$ , é importante comparar nossos resultados com aqueles já reportados em outros trabalhos.

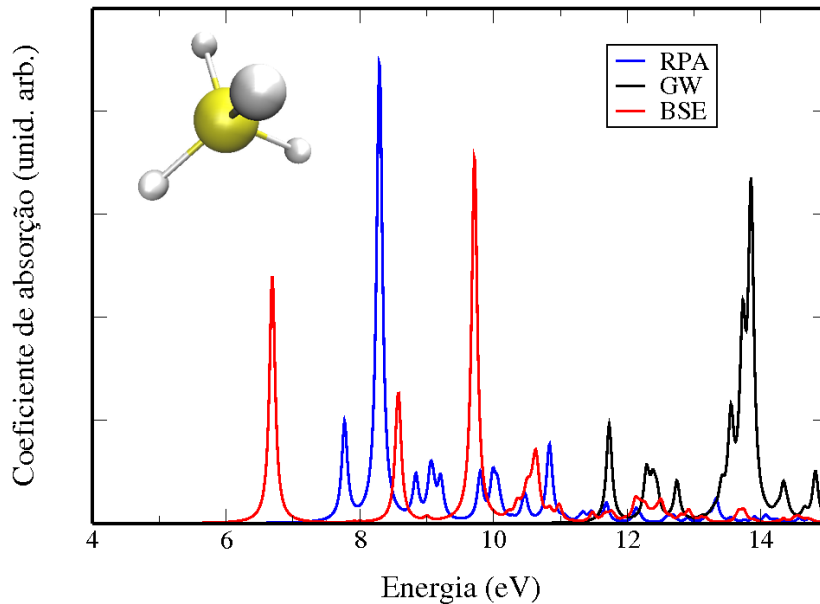


Figura 3.8: Espectros de absorção ótica do  $SiH_4$ . Três níveis de teoria são comparados: RPA (linha azul); aproximação  $GW$  (linha preta); e inclusão da interação elétron-buraco via solução da equação de Bethe-Salpeter (linha vermelha).

Na Figura 3.8 é mostrada a comparação entre os espectros de absorção do  $SiH_4$  calculados em três níveis de aproximação; i.e., a RPA, a aproximação  $GW$ , e a inclusão

da interação excitônica (BSE). Quando comparamos o nosso espectro-RPA com aqueles obtidos nos trabalhos de Rohlfing e Louie [50] e de Ramos *et al.* [52], vemos que os primeiros picos são bem similares. O espectro de absorção *GW* também apresenta bom acordo com estas referências. Apenas no caso do BSE vemos uma pequena diferença; o início da absorção ótica observada no nosso espectro-BSE é por volta de 6,5 eV, enquanto no caso do artigo de Rohlfing e Louie, o início da absorção é por volta de 8,5 eV. Esta diferença na posição dos picos pode ser atribuída à inclusão de efeitos de campo local em nossos cálculos, já que no caso do espectro de absorção de nanocristais isolados não se sabe precisamente quais as consequências desta inclusão. Além disso, fizemos uso aqui de pseudopotenciais que (como discutido na seção 2.2.4) pode resultar muitas vezes em perda de informações físicas importantes. Por outro lado, embora exista um deslocamento para energias mais baixas quando comparamos nosso espectro de absorção com o da Ref. [50], o perfil do espectro obtido em nosso trabalho é muito semelhante ao perfil encontrado no trabalho de Rohlfing e Louie.

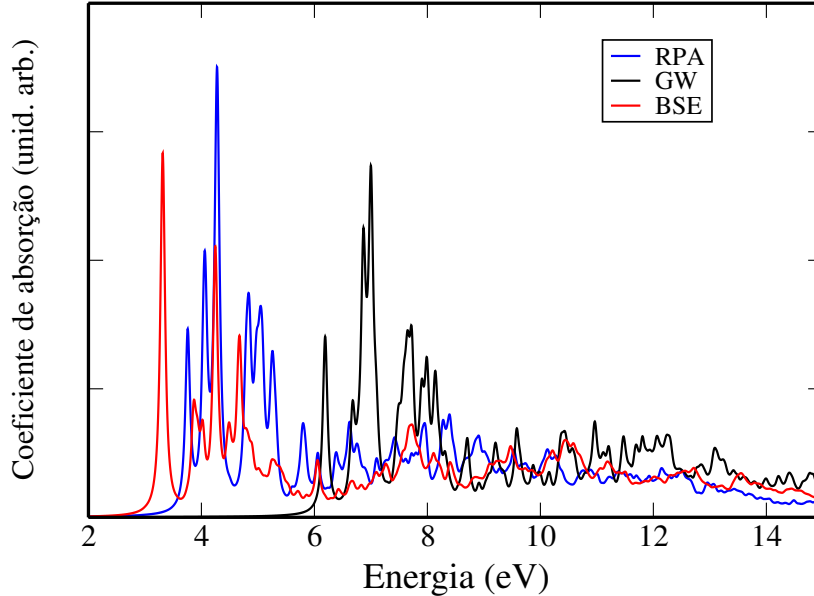


Figura 3.9: Espectros de absorção ótica do  $Si_7H_6(CH_3)_6$ . Três níveis de teoria são comparados: RPA (linha azul); aproximação *GW* (linha preta); e inclusão da interação elétron-buraco via solução da equação de Bethe-Salpeter (linha vermelha).

Uma vez tendo feito os testes necessários com o silano, calculamos os espectros de absorção ótica nos três níveis de aproximação (RPA,  $GW$  e BSE) também para o  $Si_7H_6(CH_3)_6$ . Da Figura 3.9 vemos que o espectro de absorção ótica do  $Si_7H_6(CH_3)_6$ , calculado via BSE, exibe um comportamento semelhante ao apresentado pelo  $SiH_4$  (Figura 3.8) e por outras nanoestruturas contendo silício [50, 51, 52, 53]. O espectro de absorção calculado via  $GW$  tem um perfil muito semelhante ao obtido com RPA; o início da absorção é deslocado para energias mais altas, quando comparado com o RPA, como é esperado. Já o espectro BSE exibe posições dos picos diferentes e um perfil muito distinto daquele calculado com RPA e  $GW$ . Este comportamento é uma combinação do deslocamento do espectro devido à correção de quase-partícula, mais um alargamento da distribuição espectral na direção de energias mais altas devido à interação repulsiva de troca, mais uma correção do início da absorção ótica, que é dominado pela atração elétron-buraco blindada. Assim, podemos notar que a inclusão de efeitos de muitos corpos alteram drasticamente o espectro de absorção ótica do  $Si_7H_6(CH_3)_6$ , quando comparado com espectros obtidos com métodos de *uma partícula*.

### 3.4 Considerações Finais

No trabalho apresentado neste capítulo foram mostrados e discutidos os resultados teóricos obtidos para a estrutura eletrônica, *gap* HOMO-LUMO e polarizabilidade dinâmica do  $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$ ,  $Si_8(CH_3)_3$ ,  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ , por meio de cálculos de primeiros princípios via DFT. Os *gaps* eletrônicos destes sistemas foram corrigidos empregando o método  $GW$  dependente da frequência, cujo ponto de partida é autovalores e autofunções obtidos do método DFT-PAW. Uma vez que a blindagem eletrostática é melhor descrita pela substituição do potencial de troca e correlação  $V_{xc}$  da DFT pelo operador auto-energia  $\Sigma$ , as correções  $GW$  predizem que todas as nanoestruturas derivadas de silanos são sistemas de *gap* largo. Além disso, os cálculos  $GW$

confirmam que, devido aos efeitos de oligomerização os persilastafanos apresentam propriedades óticas similares, possibilitando a formação de fios moleculares, cujo eixo central seja caracterizado pela deslocalização dos elétrons  $\sigma$ .

Finalmente, mostramos com o cálculo do espectro de absorção ótica do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  via solução da equação de Bethe-Salpeter que a inclusão de efeitos excitônicos modifica drasticamente o perfil e a posição dos picos do espectro de absorção, quando este é comparado com espectros obtidos de métodos de *uma partícula*. Desta forma, nossos resultados indicam que se desejamos descrever corretamente o o espectro de absorção ótica de nanoestruturas, cuja interação electrón-buraco é significativa, é preciso utilizar um formalismo que considere a interação excitônica no cálculo da função dielétrica dependente da frequência.

# Metais de transição encapsulados por gaiolas de silício

## 4.1 Introdução

Embora os agregados  $M@Si_n$  estáveis tenham sido muito estudados e considerados possíveis candidatos para fabricação de nanodispositivos óticos, suas propriedades do estado excitado foram raramente abordadas [146]. Por outro lado, as propriedades óticas de *quantum dots* de Si [147], nanocristais [148] e pequenos agregados de Si [149, 50], têm sido extensivamente descritas usando-se diferentes níveis de teoria. As teorias utilizadas vão de modelos de partícula independente até métodos mais sofisticados utilizados em cálculos de espectro ótico, tal como a aproximação GW [150]. Portanto, além de determinar as propriedades do estado fundamental, por meio de teorias de alto nível, nosso principal propósito aqui é entender o efeitos da interação de muitos corpos sobre as propriedades óticas destas unidades básicas, promissoras para aplicações na construção de materiais semicondutores auto-organizados.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados dos *gaps* de quase-partícula dos

agregados estáveis  $M@Si_{12}$  ( $M = \text{Ti, Cr, Zr, Mo, Ru, Pd, Hf e Os}$ ) e  $M@Si_{16}$  ( $M = \text{Ti, Zr e Hf}$ ), obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios via DFT. Além disso, serão apresentadas as polarizabilidades estáticas médias e o espectro de absorção ótica (polarizabilidade dinâmica) calculados via aproximação RPA, para cada um dos sistemas. Os resultados reportados neste capítulo foram publicados na Ref. [91]. Aqui são acrescentados alguns detalhes com o objetivo de tornar os procedimentos computacionais mais claros.

## 4.2 Detalhes Computacionais

### Cálculo das propriedades estruturais e eletrônicas do estado fundamental

A otimização de geometria e a estrutura eletrônica do estado fundamental dos  $M@Si_{12}$  e  $M@Si_{16}$  foram descritas através de cálculos baseados na DFT, como implementado no código computacional VASP [124, 130, 131]. A simetria  $D_{6h}$  foi utilizada como referência para as estruturas iniciais dos  $M@Si_{12}$ , para os  $M@Si_{16}$  a estrutura inicial considerada pertence à simetria  $C_{3v}$  [60] (estrutura tipo Frank-Kasper). Neste procedimento, o potencial de troca e correlação foi descrito pela aproximação de gradiente generalizado - GGA, dentro da esquema de Perdew e Wang (PW91) [102]. Como conjunto base, foi utilizado o método PAW com energia cinética de corte da onda plana de 380 eV para todos os sistemas  $M@Si_n$ . Para as otimizações, a Zona de Brillouin foi mapeada usando apenas o ponto  $\Gamma$  em caixas cúbicas com lado de  $15\text{\AA}$  para os  $M@Si_{12}$  e  $20\text{\AA}$  para os  $M@Si_{16}$ , para evitar interações entre imagens adjacentes. As posições atômicas foram otimizadas dentro de um critério de  $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$  para as forças atômicas e o critério de convergência para os cálculos de energia total considerado foi de  $10^{-5} \text{ eV}$ .

### Cargas de Bader e método do campo finito

Afim de caracterizar as propriedades eletrônicas dos  $M@Si_n$ , bem como prever precisamente as propriedades óticas destes agregados, foram calculados suas distribuições

de carga, momentos de dipolo, e polarizabilidades estáticas. Como discutido por Broyer e colaboradores [151], esta informação é de grande valor para estudos experimentais posteriores sobre tais sistemas. A análise das cargas, partição do sistema em contribuições atômicas, foi realizada dentro do método de Bader [152], o qual baseia-se apenas na densidade eletrônica total do sistema para estimar a quantidade de elétrons pertencentes à cada átomo. No presente trabalho, as cargas foram calculadas a partir da densidade eletrônica especificada em um *grid* regular de pontos no espaço. Desta forma, a análise de Bader nos permitiu inferir a direção da transferência de carga entre o metal e a gaiola de Si em cada agregado de  $M@Si_n$ .

Os momentos de dipolo e os tensores polarizabilidade estática foram calculados pelo método do campo finito [153, 154], na aproximação de pequenos campos elétricos aplicados nas três direções cartesianas. Cada componente da polarizabilidade estática foi obtida da segunda derivada da energia com relação ao campo elétrico. O campo elétrico aplicado vai de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  V/Å, com variação de  $5 \times 10^{-5}$  V/Å. Uma vez que o tensor polarizabilidade tenha sido encontrado, a polarizabilidade isotrópica pode ser dada pelo traço deste tensor,

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}). \quad (4.1)$$

Adicionalmente, as polarizabilidades dinâmicas foram obtidas na RPA, como implementado no código VASP, segundo o procedimento descrito na seção 2.3 do Capítulo 2, considerando 300 bandas no cálculo da polarizabilidade dependente da frequência, a qual foi avaliada até 10 eV. Neste processo, a matriz dielétrica dependente da frequência é calculada depois que o estado fundamental tenha sido determinado. A parte imaginária da matriz dielétrica é determinada pela soma sobre os estados vazios de Kohn-Sham, enquanto que a parte real é obtida pela transformação de Kramers-Kronig [130, 131].

### Cálculos de quase-partículas dentro da aproximação *GW* dependente



## da frequência

Os *gaps* de quase-partícula das gaiolas  $M@Si_n$  foram calculados a partir de cálculos DFT dentro da LDA, dos quais foram obtidos os autovalores e as autofunções de Kohn-Sham que fornecem o espectro de absorção de *partícula independente*. Para este procedimento, foram utilizados os mesmos critérios de otimização como descrito acima (com uma expansão em ondas planas até 340 eV). O tratamento dos estados de *semi-core* foi considerado nestes cálculos, o qual apresentou notável importância nos casos dos agregados contendo os metais *Ti* e *Ru*. Como mencionado no Capítulo 2, no cálculo de *quase-partícula* foi empregado o método *GW* dependente da frequência dentro do esquema PAW, como implementado no pacote computacional VASP [130, 131, 132]. Para corrigir os valores dos *gaps* obtidos dentro da LDA, nós começamos os cálculos de um  $G_0W_0$  *single shot*, então o conjunto dos valores de quase-partícula foi iterado quatro vezes, onde o potencial blindado de Coulomb foi mantido fixo, igual ao  $W_0$  DFT inicial, e apenas os autovalores da função de Green de *uma partícula* foram atualizados na iteração. Este procedimento é comumente chamado  $GW_0$  [132, 133]. Durante os cálculos *GW* dependente da frequência foram utilizadas 300 bandas, 80 pontos para a frequência, e uma energia de corte de 80 eV para a função resposta de ambos  $M@Si_{12}$  e  $M@Si_{16}$ . Este critério foi escolhido de forma a descrever igualmente os estados eletrônicos dos sistemas [134].

## 4.3 Resultados

### 4.3.1 Propriedades estruturais, eletrônicas e óticas

Como mencionado acima, todas as estruturas iniciais dos  $M@Si_{12}$  usadas como ponto de partida para a otimização eram simétricas, pertencentes ao grupo de simetria  $D_{6h}$  (veja Figura 4.1a). Depois da relaxação, as ligações  $Si-Si$  e  $M-Si$  sofrem distorções específicas com relação à geometria da gaiola perfeita, formando assim sistemas covalentes fortemente ligados (veja os valores das distorções relativas listadas da Tabela 4.1). Em média, as

maiores distorções relativas com respeito à simetria perfeita  $D_{6h}$  foram encontradas para o  $Ti@Si_{12}$  (2,0%),  $Pd@Si_{12}$  (3,4%),  $Hf@Si_{12}$  (5,0%) e  $Zr@Si_{12}$  (7,5 %). Estes resultados concordam com cálculos anteriores [155], indicando que entre todos os  $M@Si_{12}$  estudados aqui, aqueles pertencentes ao grupo 4 da Tabela Periódica (Ti, Zr e Hf), juntamente com o Pd, dão origem às estruturas mais distorcidas. Além disso, uma estrutura distorcida do  $Ti@Si_{12}$  foi encontrada por He *et al.* [146] como a configuração de mais baixa energia, o que também está de acordo com os resultados encontrados por Guo *et al.* [156]. Os agregados pertencentes ao grupo 6 são moderadamente distorcidos, i.e.,  $Cr@Si_{12}$  (0,9%) e  $Mo@Si_{12}$  (0,5%), enquanto que os agregados do grupo 8 ( $Ru@Si_{12}$  e  $Os@Si_{12}$ ) são praticamente simétricos. Os comprimentos de ligação médios ( $Si - Si$  e  $M - Si$ ) para todos os  $M@Si_{12}$ , obtidos depois da otimização, são listados na Tabela 4.1. Em geral, estas distâncias estão em bom acordo com aquelas obtidas em outros trabalhos [57, 157].

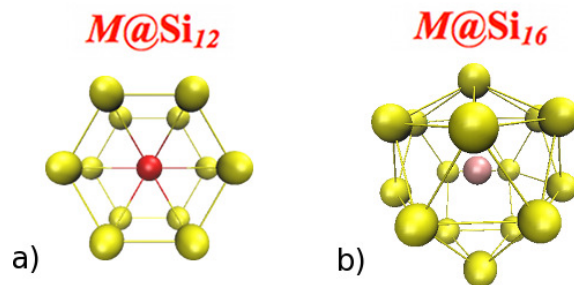


Figura 4.1: (a) Estrutura hexagonal tipo gaiola ( $D_{6h}$ ) dos agregados  $M@Si_{12}$ . Estrutura tipo Frank-Kasper ( $C_{3v}$ ) dos agregados  $M@Si_{16}$ .

Seguindo os mesmos critérios de otimização descritos na seção de Detalhes Computacionais deste capítulo, foram obtidas as configurações relaxadas dos agregados  $M@Si_{16}$  ( $M=Ti, Zr$  e  $Hf$ ). Para estes sistemas, a simetria  $C_{3v}$  (tipo Frank-Kasper) foi usada como ponto de partida para o procedimento de otimização (veja Figura 4.1b). Depois da relaxação, as posições atômicas iniciais não sofrem deslocamentos significantes, mantendo a estrutura tipo Frank-Kasper original. Este resultado está de acordo com recente estudo teórico realizado por Reis e Pacheco [60]. Em seu trabalho, eles apresentaram as distâncias e os ângulos de ligação destes três agregados (veja a Ref. [60]). Os  $M@Si_{16}$  têm sido sintetizados por técnicas experimentais tais como “laser ablation” [72] e “magnetron

sputtering” [158]. Além disso, cálculos do espectro vibracional dos  $M@Si_{16}$  confirmaram sua extraordinária estabilidade. A alta estabilidade dos  $M@Si_{16}$  implica também em *gaps* maiores em relação aos  $M@Si_{12}$  e com valores similares, quando eles são comparados entre si.

Tabela 4.1: Comprimento de ligação médio (em Å) e distorção relativa (%) calculados para os *clusters*  $M@Si_{12}$ .

Sistema	$Si - Si^a$	$Si - Si^b$	$M - Si$	Distorção <sup>c</sup>
$Ti@Si_{12}$	2,40	2,41	2,68	2,00
$Cr@Si_{12}$	2,33	2,37	2,61	0,90
$Zr@Si_{12}$	2,74	2,40	2,86	7,50
$Mo@Si_{12}$	2,37	2,40	2,66	0,50
$Ru@Si_{12}$	2,35	2,38	2,63	0,02
$Pd@Si_{12}$	2,42	2,36	2,62	3,40
$Hf@Si_{12}$	2,58	2,41	2,78	5,00
$Os@Si_{12}$	2,35	2,38	2,63	0,02

<sup>a</sup>Comprimento de ligação  $Si - Si$  nos planos hexagonais;

<sup>b</sup>Comprimento de ligação  $Si - Si$  entre os hexágonos (altura da gaiola hexagonal);

<sup>c</sup>Distorção percentual média em relação à simetria perfeita  $D_{6h}$ ;

Entre os  $M@Si_{12}$  estudados aqui, apenas  $Zr@Si_{12}$ ,  $Pd@Si_{12}$  e  $Hf@Si_{12}$  exibem momentos de dipolo consideráveis, i.e., 1,0, 1,2 e 0,8  $D$ , como listado na Tabela 4.2. Pode-se notar que estes sistemas formam as estruturas mais distorcidas nesta série. Como discutido por Wang e Han [155], o momento de dipolo nestes agregados está geralmente relacionado às suas simetrias estruturais. Por exemplo, o momento de dipolo calculado para o  $Zr@Si_{12}$  (1,002  $D$ ) neste trabalho está consistente com o valor calculado (1,021  $D$ ) na Ref. [155]. Por consequência, todos os  $M@Si_{16}$  exibem pequenos momentos de dipolo da ordem de 0,1  $D$ . Note que a existência do momento de dipolo em alguns destes sistemas pode ser um aspecto útil para caracterizar agregados específicos na presença de um campo elétrico externo.

Para avaliar a transferência de carga (TC) entre os átomos de metal de transição e a gaiola de Si, foi realizada a Análise de Bader para cada agregado (veja Tabela 4.2). De fato, a TC é fortemente dependente do método empregado para estimar a distribuição de

carga, bem como do tamanho e da forma do agregado, como tem sido discutido extensivamente na literatura [155, 159, 160, 161]. Contudo, o valor da TC é útil para entender o caráter da ligação dos agregados. Em geral, como pode ser visto na Tabela 4.2, a interação entre o metal de transição e a gaiola  $Si_n$  é caracterizada por misturas iônicas devido à TC entre os dois subsistemas (metal de transição e a gaiola de Si).

Tabela 4.2: Momentos de dipolo (em D), polarizabilidade média (em unidades atômicas - a.u.) e, transferência de carga de Bader (em  $|e|$ ) calculados para os *clusters*  $M@Si_n$ .

Sistema	Momento de dipolo	Polarizabilidade média	TC <sup>a</sup>
$Ti@Si_{12}$	0,000	396,20	-1,203
$Cr@Si_{12}$	0,000	373,57	-0,487
$Zr@Si_{12}$	1,002	418,72	-1,207
$Mo@Si_{12}$	0,002	381,79	-0,343
$Ru@Si_{12}$	0,005	376,38	0,451
$Pd@Si_{12}$	1,199	398,95	0,533
$Hf@Si_{12}$	0,884	415,23	-1,241
$Os@Si_{12}$	0,000	375,58	0,789
$Ti@Si_{16}$	0,097	458,51	-1,141
$Zr@Si_{16}$	0,149	455,47	-1,103
$Hf@Si_{16}$	0,132	453,32	-1,120

<sup>a</sup>Sinais negativos indicam transferência de carga do metal de transição para a gaiola de silício.

Como um complemento do estudo do momento de dipolo dos compostos  $M@Si_n$ , e buscando mapear as propriedades óticas lineares, fizemos cálculos para obter as polarizabilidades médias destes sistemas, via equação 4.1. Além disso, a polarizabilidade está estritamente ligada ao tamanho, à forma e à estrutura eletrônica dos agregados [146]. Na Tabela 4.2 são apresentadas as polarizabilidades médias para todos sistemas considerados aqui. Nossos resultados, obtidos dentro do método de campo finito no nível de teoria PW91/PAW, indicam que para os  $M@Si_{12}$  as polarizabilidades médias preservam uma relação aproximada com o tamanho atômico de cada metal encapsulado. Por exemplo,  $Ti@Si_{12}$ ,  $Cr@Si_{12}$  e  $Pd@Si_{12}$ , onde cada um dos átomos de metal de transição tem raio atômico similar de 140 *pm*, apresentam polarizabilidades médias de 396,20, 373,57 e

398,95 *a.u.*, respectivamente. Similarmente,  $Zr@Si_{12}$  ( $Zr$  tem raio atômico de 185 *pm*) e  $Hf@Si_{12}$  ( $Hf$  tem raio atômico de 155 *pm*) apresentam polarizabilidades médias de 418,72 e 415,23 *a.u.*, respectivamente. Por outro lado, para os  $M@Si_{16}$  tal dependência da polarizabilidade sobre o tamanho do metal de transição encapsulado não é observada, i.e., as polarizabilidades médias são quase constantes, qualquer que seja o átomo metálico envolvido (veja a Tabela 4.2). Esta análise mostra que para agregados maiores, tais como os  $M@Si_{16}$ , a polarizabilidade média depende mais do volume da gaiola de Si. Um comportamento similar para as polarizabilidades médias foi encontrado por Sabirov e Bulgakov [77] para distintos endofulerenos. Por exemplo, considerando uma gaiola de  $C_{20}$ , a polarizabilidade média do endofulereo aumenta quando o tamanho do átomo encapsulado é aumentado, já no caso do  $C_{60}$ , a polarizabilidade é praticamente constante qualquer que seja o átomo encapsulado considerado [77].

Os efeitos de encapsulamento, devido à gaiola de  $Si_n$ , sobre o momento magnético dos átomos de metal de transição também foram analisados por meio de cálculos DFT com polarização de spin. Devido às suas configurações eletrônicas do estado fundamental, a maioria dos metais de transição considerados exibe polarização de spin resultante quando isolados. Por exemplo, os momentos magnéticos calculados dos átomos de Ti, Zr e Hf isolados, pertencentes ao grupo-4, são 3,1, 2,0 e 2,0  $\mu_B$ , respectivamente; para ambos Cr e Mo (grupo-6), o momento magnético é 6  $\mu_B$ ; para Ru e Os (grupo-8), o momento magnético é 4,0  $\mu_B$ ; e para o Pd (grupo-10) o momento magnético não existe, como é esperado de sua estrutura eletrônica de camada fechada. Contudo, devido ao encapsulamento pela gaiola de Si, os momentos magnéticos dos  $M@Si_n$  são completamente extintos (exceto no caso do Ti, cujo momento magnético permanece 2,0  $\mu_B$  depois da formação do  $Ti@Si_{12}$ ), como pode ser visto na Tabela 4.3. Estes resultados indicam que as gaiolas de  $Si$  reduzem significativamente ou cancelam inteiramente os momentos magnéticos intrínsecos dos metais de transição correspondentes [56, 162, 163].

No caso do  $Ti@Si_{12}$ , como apontado por Sen e Mitas [66], e também por Guo *et al.* [164], o estado fundamental tripleto do agregado tem uma energia total mais baixa que

o estado singleto. Contudo, no trabalho publicado por He *et al.* [146] foi encontrado uma estrutura distorcida do  $Ti@Si_{12}$  com estado singleto cuja energia total é mais baixa que a do estado tripleto. Mais interessante ainda, nós encontramos que o momento magnético do átomo de Ti encapsulado por Si é completamente extinto quando o tamanho de sua gaiola de Si aumenta, como observado no caso do  $Ti@Si_{16}$ . Isto é devido a uma hibridização mais forte entre os estados  $3d$  (Ti) e  $3p$  (Si) no agregado  $Ti@Si_{16}$  do que no agregado distorcido  $Ti@Si_{12}$ .

Como uma primeira estimativa dos *gaps* de absorção dos  $M@Si_n$ , calculamos a diferença entre os autovalores KS do HOMO e do LUMO de suas respectivas estruturas eletrônicas do estado fundamental. Os valores dos *gaps* HOMO-LUMO calculados estão listados na Tabela 4.3. Este *gaps*, calculados através de métodos de *partícula independente*, estão de acordo com cálculos DFT realizados anteriormente [55, 161].

Tabela 4.3: *Gaps* HOMO-LUMO calculados via DFT-GGA, *gaps* HOMO-LUMO de quase-partícula calculados dentro da aproximação QP- $GW_0$  (em eV), e o efeito de polarização de spin (em  $\mu_B$ ) calculados para os *clusters*  $M@Si_n$ .

Sistema	gap GGA	gap $GW_0$	Momento magnético
$Ti@Si_{12}$	0,74	3,79	2,0
$Cr@Si_{12}$	0,86	3,97	0,0
$Zr@Si_{12}$	0,78	3,56	0,0
$Mo@Si_{12}$	1,04	4,50	0,0
$Ru@Si_{12}$	1,00	4,23	0,0
$Pd@Si_{12}$	0,13	2,45	0,0
$Hf@Si_{12}$	0,82	3,97	0,0
$Os@Si_{12}$	0,92	3,76	0,0
$Ti@Si_{16}$	2,23	4,99	0,0
$Zr@Si_{16}$	2,32	5,64	0,0
$Hf@Si_{16}$	2,33	5,48	0,0

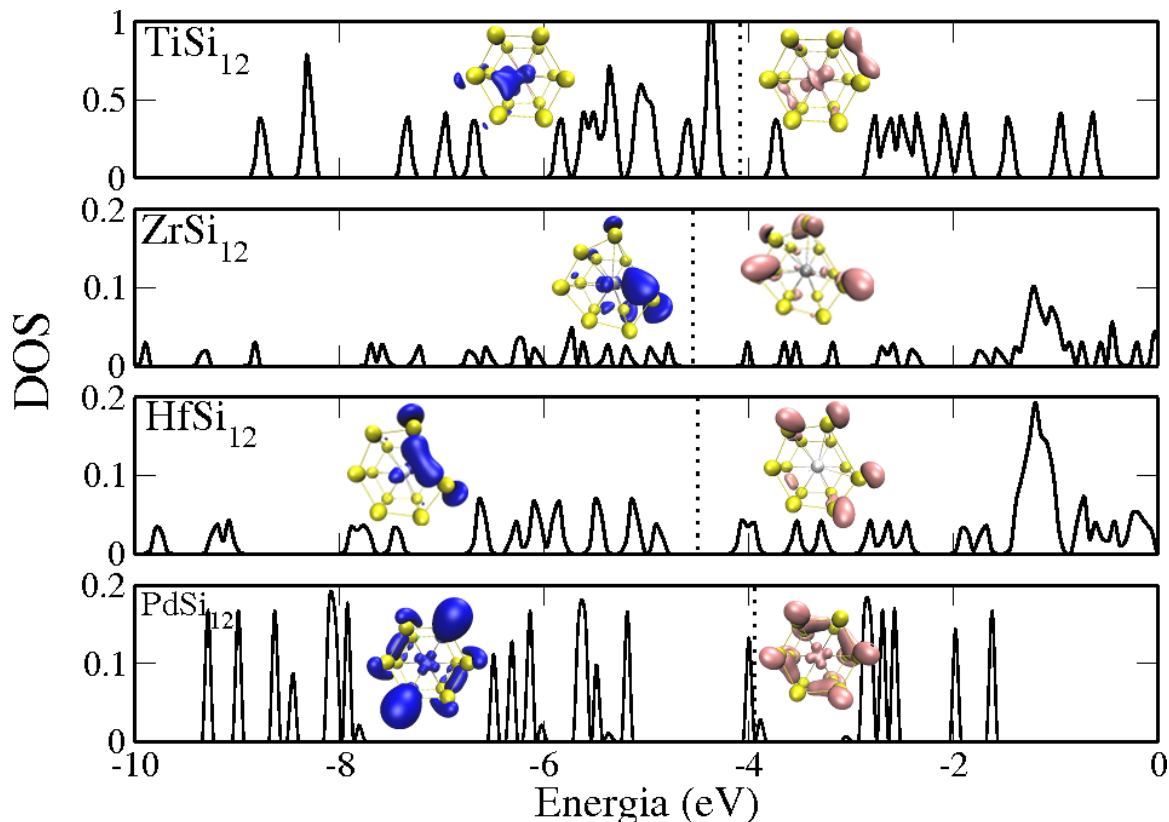


Figura 4.2: Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do  $Ti@Si_{12}$ ,  $Zr@Si_{12}$ ,  $Hf@Si_{12}$  e  $Pd@Si_{12}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto  $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são mostradas as densidades de estados (DOS) calculadas para os  $M@Si_{12}$  considerados neste trabalho. Para entender o efeito da distorção sobre as propriedades eletrônicas destes sistemas, separamos a DOS dos sistemas mais distorcidos na Figura 4.2, enquanto as DOS dos sistemas menos distorcidos podem ser visualizadas na Figura 4.3. As densidades de carga dos orbitais de fronteira dos agregados também são mostradas em suas respectivas DOS. Como pode ser visto,  $Ti@Si_{12}$ ,  $Zr@Si_{12}$  e  $Hf@Si_{12}$  exibem HOMO's que são menos simétricos e mais distribuídos (quando comparados com os outros  $M@Si_{12}$  mais simétricos), com densidades de carga indo do átomo de metal para as ligações de Si (veja Figura 4.2). Considerando os LUMO's de  $Ti@Si_{12}$ ,  $Zr@Si_{12}$  e  $Hf@Si_{12}$ , uma significativa delocalização sobre as ligações de Si é observada; apenas o

LUMO do  $Ti@Si_{12}$  exibe uma densidade adicional ao redor do átomo central, levando a possíveis baixas transições principalmente situadas neste sítio. No caso do  $Pd@Si_{12}$ , o qual é outro agregado exibindo grande distorção, o HOMO e o LUMO são mais similares entre eles mesmo, o que permite baixas transições neste sistema. Esta característica pode ser responsável pelo pequeno *gap* HOMO-LUMO exibido por este agregado (veja Tabela 4.3).

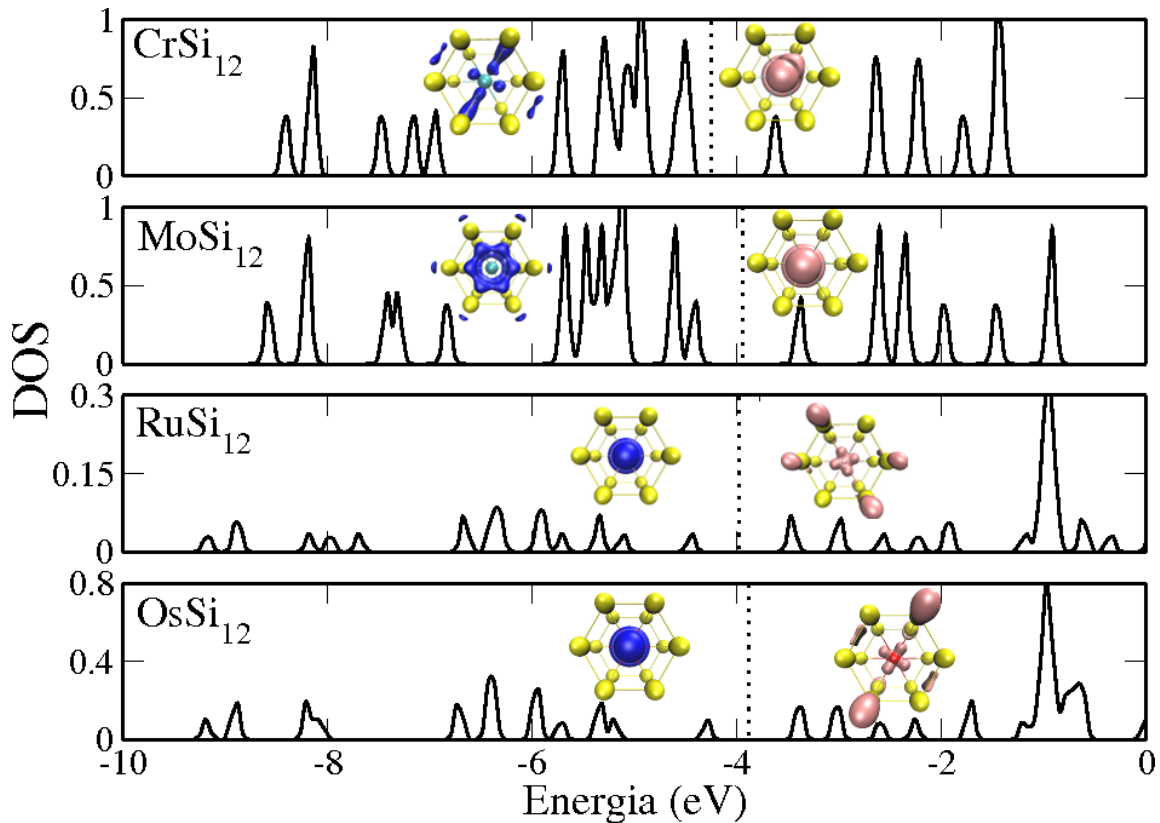


Figura 4.3: Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do  $Cr@Si_{12}$ ,  $Mo@Si_{12}$ ,  $Ru@Si_{12}$  e  $Os@Si_{12}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto  $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi.

Os agregados mais simétricos,  $Cr@Si_{12}$  e  $Mo@Si_{12}$ , exibem densidades de carga do HOMO que estão menos localizadas sobre o átomo central, enquanto que seus LUMOs estão altamente localizados no metal central. No caso particular do  $Mo@Si_{12}$ , as transições eletrônicas deveriam ocorrer de um orbital do Si para um orbital do metal, levando



a um *gap* de energia grande. De fato, como listado na Tabela 4.3, este sistema exibe o maior *gap* HOMO-LUMO de todos os  $M@Si_{12}$  investigados aqui. Isto também tem sido confirmado por medidas experimentais do *gap* ótico (1.05 eV) do filme de  $Mo@Si_{12}$ , sintetizado e depositado como um filme amorfo sobre substrato de sílica por Uchida e colaboradores [165]. De acordo com estes resultados, Mitas e Sen [66] também calcularam o *gap* HOMO-LUMO para o  $Mo@Si_{12}$  (estado singlete) via DFT. Entre todos os  $M@Si_{12}$  considerados neste estudo, apenas  $Ru@Si_{12}$  e  $Os@Si_{12}$  exibem HOMOs mais acentuadamente localizados no metal central e LUMOs delocalizados em direção às ligações de Si, indicando possíveis transições eletrônicas entre Si e metal.

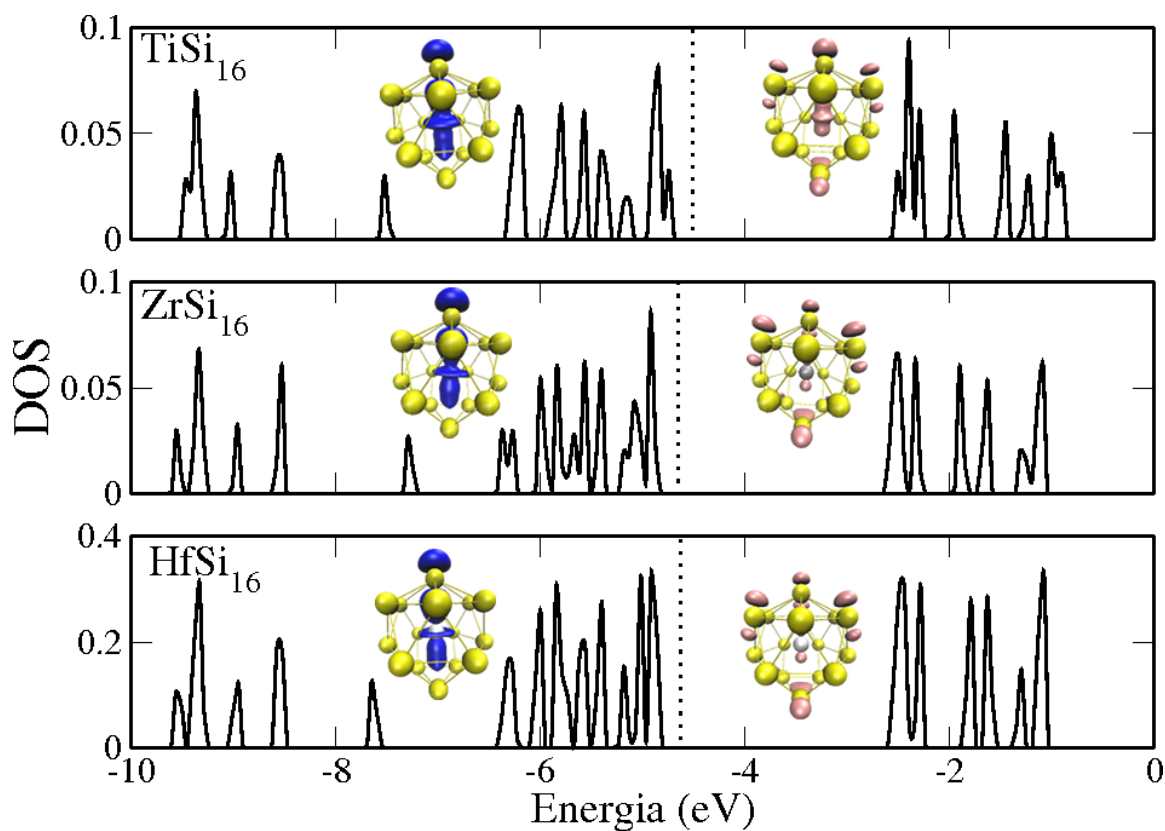


Figura 4.4: Densidade de estados (DOS), em unidades arbitrárias, do  $Ti@Si_{16}$ ,  $Zr@Si_{16}$  e  $Hf@Si_{16}$ . As isosuperfícies das densidades de probabilidade para os autoestados de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi, calculados no ponto  $\Gamma$ , são mostradas na DOS. As linhas pontilhadas indicam o nível Fermi.

Na Figura 4.4, as DOS e as densidades de carga próximas ao nível de Fermi para os

sistemas  $M@Si_{16}$  ( $M=Ti, Zr$  e  $Hf$ ) são mostradas. Como discutido acima, estes sistemas mantêm suas formas tipo Frank-Kasper iniciais, ao contrário dos  $M@Si_{12}$  correspondentes, os quais sofrem grandes distorções estruturais. De fato, quando o número de átomos de Si ao redor do metal central aumenta, o *gap* de energia dos agregados torna-se maior, como pode ser visto na Tabela 4.3.

Como mostrado na Figura 4.4, o HOMO dos  $M@Si_{16}$  são muito mais localizados no metal central, exibindo densidades de carga tipo  $d_z^2$ , típico dos metais de transição pertencentes ao grupo-4. Em geral, o LUMO destes sistemas são delocalizados sobre os átomos de Si, permitindo transições eletrônicas de um orbital do metal para um orbital do Si. A maior diferença na estrutura eletrônica destes agregados ocorre no caso do  $Ti@Si_{16}$ , para o qual o LUMO também exibe um densidade de carga considerável sobre o metal central, o que pode dar origem a transições  $d - d$  “intra-camada”. Tal comportamento também é observado no caso do  $Ti@Si_{12}$  que foi discutido acima. Devido à estabilidade e ao aspecto característico dos orbitais de fronteira dos agregados  $M@Si_{16}$ , seus *gaps* HOMO-LUMO são mais similares entre si, com energias na faixa 2,35 – 2,58 eV. Estes valores estão de acordo com cálculos realizados anteriormente por Reis e Pacheco [60].

No método RPA, o espectro de absorção ótico dos  $M@Si_n$  foi simulado na faixa de energia de 0 – 10 eV (que inclui a região UV-visível), como mostrado nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. O espectro calculado para os agregados  $M@Si_{12}$  menos simétricos (i.e., aqueles incluindo Ti, Zr, Hf e Pd) são mostrados na Figura 4.5. Como pode ser visto, estes espectros exibem pequenas absorções em energias entre 0,5 e 2 eV, enquanto as absorções mais intensas aparecem entre 2 e 4 eV. Quando comparados com informações disponíveis em outros trabalhos [146], nossos resultados para  $Ti@Si_{12}$  estão em razoável acordo, embora nós também determinamos aqui uma região de absorção em altas energias (entre 4 e 8 eV). Similarmente, nós encontramos intensas regiões de absorções entre 4 e 8 eV para  $Zr@Si_{12}$ ,  $Hf@Si_{12}$  e  $Pd@Si_{12}$ .

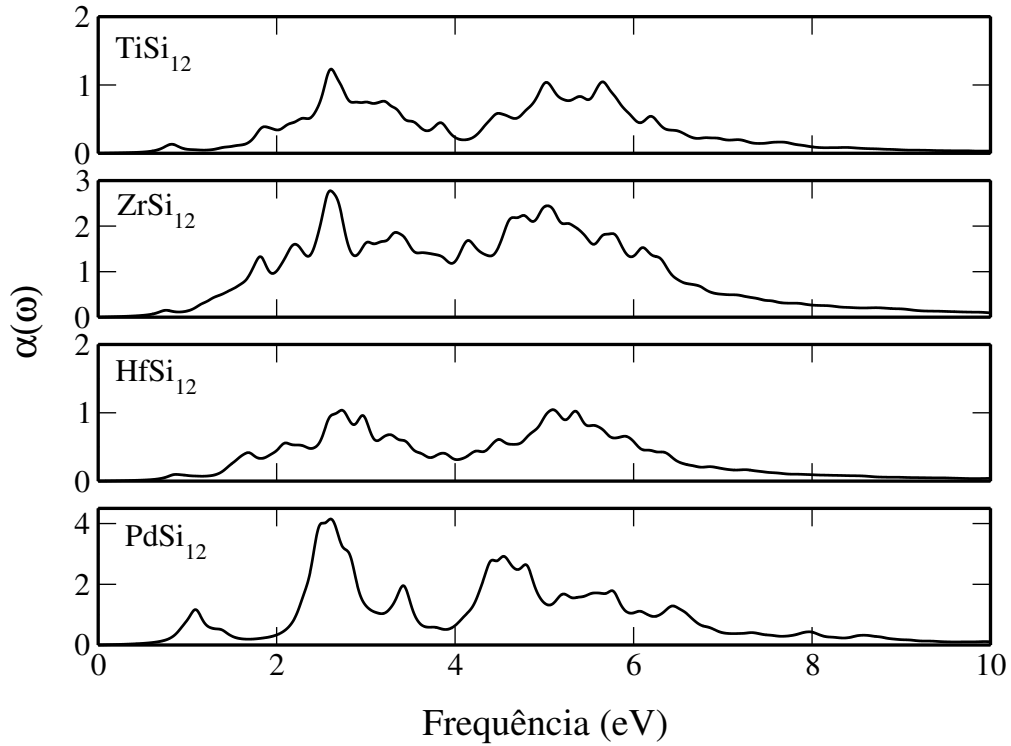


Figura 4.5: Espectros de absorção do  $Ti@Si_{12}$ ,  $Zr@Si_{12}$ ,  $Hf@Si_{12}$  e  $Pd@Si_{12}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias.

A Figura 4.6 mostra os espectros calculados para os agregados  $M@Si_{12}$  mais simétricos (i.e., aqueles encapsulando Cr, Mo, Ru e Os). Os espectros destes sistemas mostram absorções começando aproximadamente em 2 eV, exibindo absorções reduzidas em 4 eV, enquanto absorções mais intensas são vistas entre 4 e 8 eV. Finalmente, considerando os espectros de absorção dos  $M@Si_{16}$  (Figura 4.7), nós destacamos que seus perfis de absorção são tipicamente mais concentrados em energias entre 2 e 6 eV. Como discutido acima, isto é um resultado do alargamento do *gap* nos agregados  $M@Si_{16}$ .

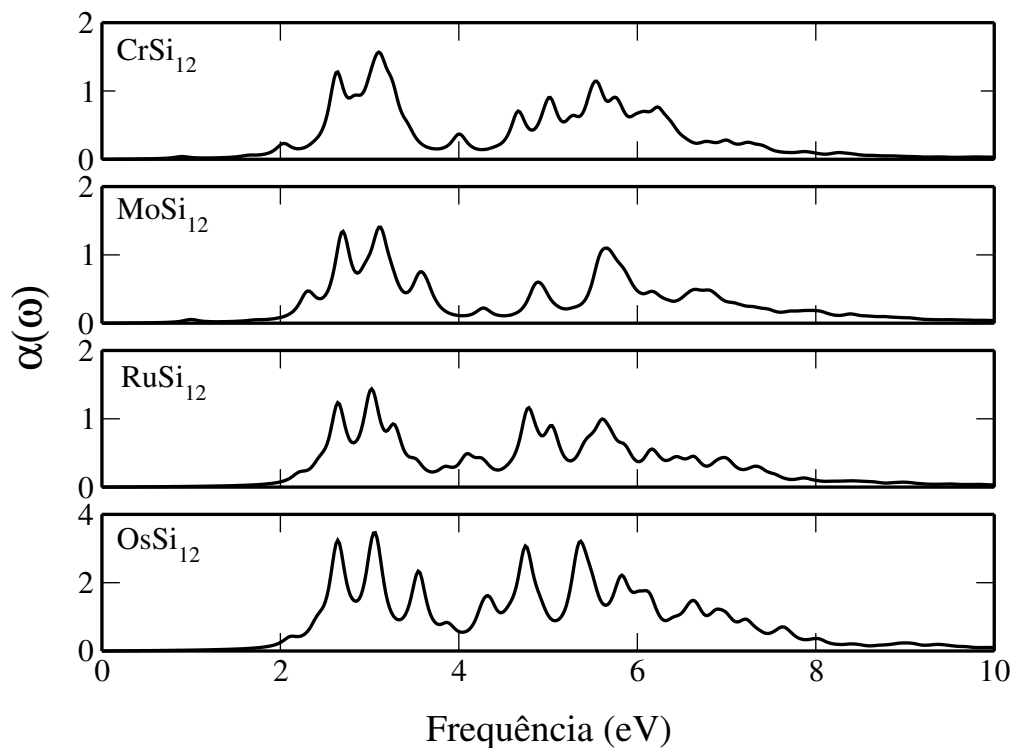


Figura 4.6: Espectros de absorção do  $Cr@Si_{12}$ ,  $Mo@Si_{12}$ ,  $Ru@Si_{12}$  e  $Os@Si_{12}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias.

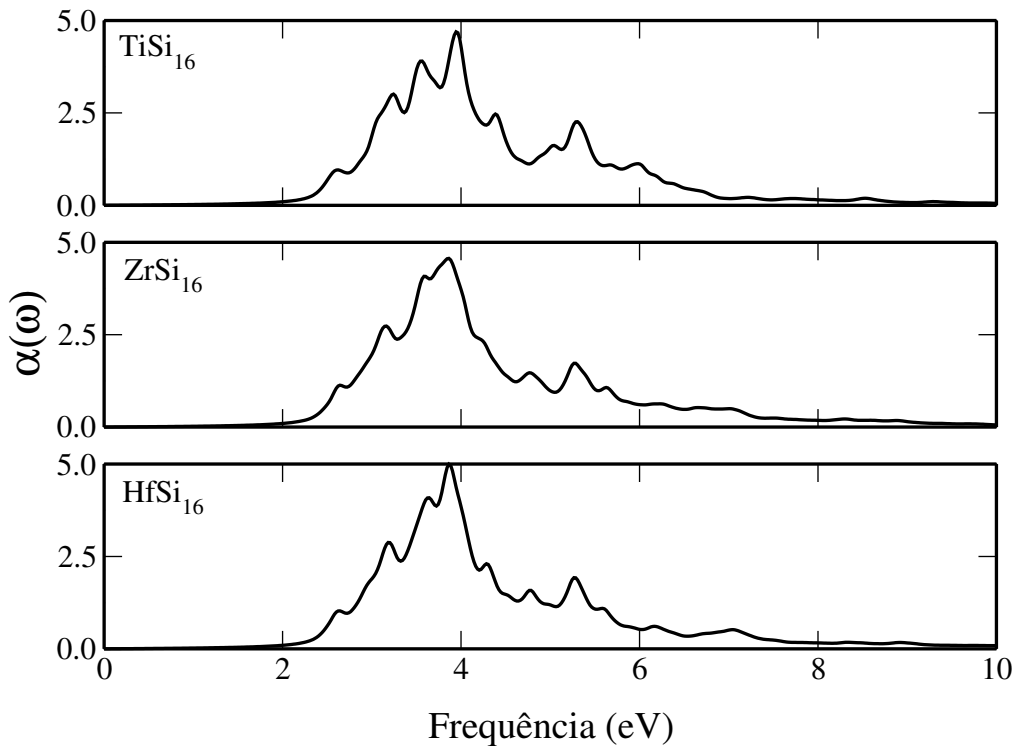


Figura 4.7: Espectros de absorção do  $Ti@Si_{16}$ ,  $Zr@Si_{16}$  e  $Hf@Si_{16}$ , calculados dentro da RPA. Polarizabilidades dinâmicas são dadas em unidades arbitrárias.

Apesar da interpretação qualitativa das densidades de probabilidade dos orbitais de KS de fronteira, e do espectro de absorção calculado na RPA para estes agregados tipo-gaiolas de Si, é bem conhecido que o *gap* de energia fornecido por métodos de *partícula independente* é apenas uma primeira estimativa das energias de excitação. Certamente, é difícil descrever os efeitos de excitações eletrônicas nos *gaps* óticos de tais sistemas complexos empregando orbitais efetivos obtidos por meio de cálculos DFT de *uma partícula*; especialmente porque a maioria dos funcionais de correlação são desenvolvidos especificamente para o estado eletrônico fundamental. Seguindo esta linha de fundamentos, abaixo nós reportamos estimativas mais precisas para os *gaps* de absorção dos agregados  $M@Si_n$  calculados corrigindo as energias KS através da aproximação GW.

### 4.3.2 Correção $GW_0$ para os *gaps* de energia

Nós temos adotado a aproximação  $GW$  como um método mais preciso para calcular os *gaps* de absorção das gaiolas de Si estudadas aqui. Para descrever os *gaps* óticos das gaiolas  $M@Si_n$ , temos considerado o esquema dependente da frequência baseado no método PAW até o nível  $GW_0$  de aproximação. Uma vantagem desse método é que ele permite tratar elétrons *d* e *f* com um esforço computacional relativamente moderado. Os *gaps* HOMO-LUMO corrigidos dentro da aproximação  $GW$  são reportados na Tabela 4.3 para todos os agregados  $M@Si_n$ . Na Figura 4.8, nós mostramos os *gaps* DFT e  $GW_0$  como uma função do número atômico do elemento de transição encapsulado. Vale a pena notar que os cálculos  $GW_0$  alargam a energia do *gap* independentemente da distorção espacial dos agregado e do número atômico do metal de transição no centro do agregado. Na verdade, a aproximação  $GW$  provê valores sistematicamente maiores para os *gaps* HOMO-LUMO de todos estes sistemas. Quando comparados com os valores DFT/GGA, os valores  $GW_0$  são aumentados de 3,0, 2,78 e 3,15 eV para o  $Ti@Si_{12}$ ,  $Zr@Si_{12}$  e  $Hf@Si_{12}$ , respectivamente. Para o próximo grupo,  $Cr@Si_{12}$  e  $Mo@Si_{12}$ , o aumento é de 3,11 e 3,46 eV, respectivamente, onde para o  $Ru@Si_{12}$  e  $Os@Si_{12}$  o aumento é de 3,23 e 2,84 eV, respectivamente.

Para o  $Pd@Si_{12}$  o aumento é fortemente subestimado via DFT (0,13 eV com GGA, como discutido na seção anterior). Entre todos os agregados  $M@Si_{12}$ , depois das correções  $GW$ , o  $Pd@Si_{12}$  sofre a maior variação relativa do gap com relação ao seu valor DFT, enquanto a maior variação relativa do  $gap$  devido à inclusão dos efeitos de muitos corpos é observada para o  $Ru@Si_{12}$ .

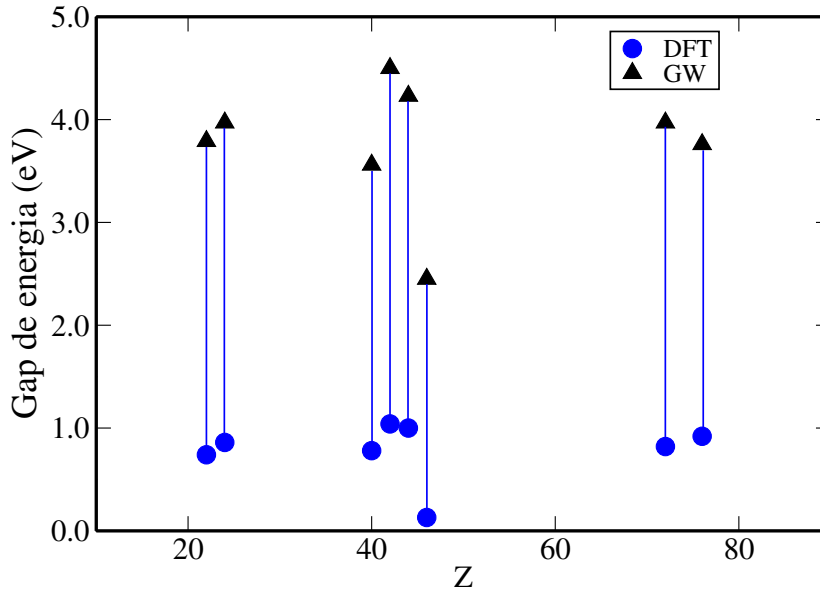


Figura 4.8: Variação da energia do  $gap$  de energia como uma função do número atômico ( $Z$ ) do metal de transição central em cada agregado  $M@Si_{12}$ .

Neste ponto, é interessante considerar os efeitos do aumento do  $gap$  de energia devido às correções  $GW$  para os agregados  $M@Si_{16}$ . Em geral, correções  $GW$  resultam em uma estabilidade aumentada dos  $M@Si_{16}$ , bem como um aumento dos  $gaps$  HOMO-LUMO destes sistemas. Como listado na Tabela 4.4, os  $gaps$  HOMO-LUMO dos  $M@Si_{16}$ , quando as correções  $GW$  são realizadas, aumentam de 2,76 – 3,32 eV em comparação aos valores GGA. Tal aumento é similar ao obtido para os correspondentes sistemas  $M@Si_{12}$ . Curiosamente, enquanto os  $gaps$  GGA do  $Ti@Si_{12}$ ,  $Zr@Si_{12}$  e  $Hf@Si_{12}$  são respectivamente 0.74, 0.78, e 0.82 eV, estes valores aumentam por valores de 1,49, 1,54, e 1,51 eV para os agregados maiores correspondentes, i.e.,  $Ti@Si_{16}$ ,  $Zr@Si_{16}$  e  $Hf@Si_{16}$  (implicando na formação de agregados semicondutores com  $gaps$  mais largos). Se as correções

$GW_0$  para os *gaps* DFT dos  $M@Si_{16}$  são levadas em consideração, os *gaps* de energia destes agregados aumentam de 2,76, 3,32, e 3,15 eV, respectivamente, assim se tornam 4,99, 5,64, e 5,48 eV, respectivamente. Apenas no caso do  $Hf@Si_{16}$  é obtido um aumento no *gap* devido à correção  $GW_0$  que é da mesma magnitude que aquela calculado para o  $Hf@Si_{12}$ . Contudo, para o  $Zr@Si_{16}$  existe um aumento relativo na variação do *gap* (devido à correção  $GW_0$ ) de 20%, comparado ao  $Zr@Si_{12}$ . Enquanto para o  $Ti@Si_{16}$  existe uma redução de 15 % no aumento relativo da variação do *gap* (devido à correção  $GW_0$ ), comparada ao  $Ti@Si_{12}$ . Este efeito é, contudo, esperado principalmente devido a efeitos de quase-partícula distintos em cada grupo.

Tabela 4.4: Correções  $GW$  para os níveis de energia HOMO e LUMO e para os *gaps* eletrônicos (em eV) dos *clusters*  $M@Si_n$ .

Sistema	Gap LDA	$\Delta GW$ HOMO	$\Delta GW$ LUMO	$\Delta GW$ gap
$Ti@Si_{12}$	0,77	-0,20	2,81	3,02
$Cr@Si_{12}$	0,79	-0,43	2,75	3,18
$Zr@Si_{12}$	0,75	-0,64	2,16	2,81
$Mo@Si_{12}$	0,99	-0,55	2,96	3,51
$Ru@Si_{12}$	1,04	-0,13	3,06	3,20
$Pd@Si_{12}$	0,12	-0,53	1,80	2,34
$Hf@Si_{12}$	0,85	-0,55	2,57	3,12
$Os@Si_{12}$	0,93	-0,48	2,34	2,82
$Ti@Si_{16}$	2,36	-0,23	2,70	2,93
$Zr@Si_{16}$	2,43	-0,29	2,90	3,20
$Hf@Si_{16}$	2,43	-0,21	2,83	3,05

As diferenças na magnitude das correções de quase-partícula para todos estes sistemas revelam uma diferença sutil na natureza de seus *gaps* óticos. Os resultados corrigidos para os *gaps* HOMO-LUMO podem ser melhor entendidos quando analisamos explicitamente as correções para os níveis KS de energia, i.e.,  $\Delta\epsilon_n^{QP} = \Delta\langle n|\Sigma - V_{xc}^{DFT}|n\rangle$ . De fato, o cálculo da interação blindada de Coulomb para os agregados  $M@Si_n$  depende fortemente do tipo de metal encapsulado. Deve-se esperar que, se a distribuição espacial de um orbital ocupado é modificada para cada agregado, a região de forte blindagem deveria mudar também na mesma direção. Assim, levando em consideração a geometria

espacial das gaiolas de Si nestes agregados, as correções  $GW$  deveriam ser relativamente estável com respeito à mudança da distribuição de Si ao redor do metal central de cada agregado. Contudo, devido à estrutura eletrônica distinta de cada metal encapsulado e à hibridização específica entre os orbitais do metal e Si, tal regularidade não é observada no caso dos agregados presentes. Este efeito pode ser melhor entendido se a diferença entre as energias LDA e  $GW$ , i.e.,  $\Delta GW = \epsilon_n^{QP} - \epsilon_n^{DFT}$ , for analisada. Na Tabela 4.4, nós listamos as correções para o HOMO, para o LUMO e  $\Delta GW$ . Como pode ser visto, existem mudanças apreciáveis nestas quantidades. Por exemplo, enquanto o  $\Delta GW$  HOMO no  $Ti@Si_{12}$  e  $Ti@Si_{16}$  é praticamente da mesma magnitude (-0,20 e -0,23 eV, respectivamente), no caso do  $Zr@Si_{12}$  é -0.64 eV e no caso do  $Zr@Si_{16}$  é -0,29 eV. Estas variações indicam que o número de átomos de Si encapsulando o metal pode afetar drasticamente um nível específico de energia em um dado metal central no agregado. Por esta razão, em geral, não se deve esperar um padrão de absorção similar no espectro de absorção de agregados de diferentes tamanhos encapsulando o mesmo metal de transição.

## 4.4 Considerações Finais

No presente capítulo, nós obtivemos valores teóricos para a polarizabilidade e os *gaps* óticos dos agregados  $M@Si_{12}$  ( $M=Ti, Cr, Zr, Mo, Ru, Pd, Hf$  e  $Os$ ) e  $M@Si_{16}$  ( $M=Ti, Zr$  e  $Hf$ ) por meios da DFT. Os cálculos dos *gaps* óticos foram realizados empregando a aproximação  $GW$  dependente da frequência, como um esquema pós-DFT-PAW. Este nível de teoria permite o tratamento de elétrons  $d$  e  $f$  dos agregados  $M@Si_n$  com custo computacional relativamente baixo. Os estados de *semi-core* dos átomos de metal de transição foram considerados também na aproximação  $GW_0$ . É bem conhecido que as propriedades eletrônicas calculadas dentro deste nível garantem melhor precisão na obtenção das propriedades de blindagem estática se a aproximação da densidade local é usada. Estes resultados mostram que, levando em consideração as energias de quase-partícula na função de Green de *um elétron* geralmente produz energias de quase-partícula mais



altas que as energias de *uma partícula* da DFT, mesmo considerando as propriedade de blindagem calculadas dentro da DFT. Assim, as correções *GW* predizem que  $Ti@Si_{12}$ ,  $Cr@Si_{12}$ ,  $Zr@Si_{12}$ ,  $Mo@Si_{12}$ ,  $Ru@Si_{12}$ ,  $Pd@Si_{12}$ ,  $Hf@Si_{12}$ , and  $Os@Si_{12}$  são agregados semicondutores exibindo largos *gaps*.

O efeito de encapsulamento sobre as propriedades eletrônicas foram explorados no contexto do tamanho da caixa. No caso dos agregados  $M@Si_{12}$ , a polarizabilidade média aumenta com o aumento do tamanho do átomo de metal encapsulado, enquanto no caso dos  $M@Si_{16}$  a polarizabilidade média é praticamente constante, independentemente do tamanho átomo central. Como uma consequência da estabilidade dos  $M@Si_{16}$ , seus *gaps* HOMO-LUMO são mais similares entre eles mesmos que os correspondentes *gaps* nos  $M@Si_{12}$ . Além disso, o aumento da polarizabilidade média dos agregados maiores, tais como o  $Ti@Si_{16}$ ,  $Zr@Si_{16}$  e  $Hf@Si_{16}$ , leva a um aumento adicional nos seus *gaps* calculados via método de quase-partícula, de 1,20, 2,08 e 1,51 eV, respectivamente, quando comparados com os correspondentes valores dos  $M@Si_{12}$ . Estes resultados para a fase gasosa dos *nano-templates*  $M@Si_{12}$  e  $M@Si_{16}$  sugerem que fases estendidas organizadas sobre eles pode possivelmente formar filmes semicondutores com propriedade óticas manipuláveis, que podem encontrar aplicações na nova geração de nanodispositivos optoeletrônicos.

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi apresentado um estudo teórico sobre a absorção ótica de moléculas e agregados que podem ser utilizadas como constituintes básicos de nanoestruturas baseadas em silício, por meio de cálculos *ab initio* com correção de muitos corpos. Esta investigação foi realizada para duas classes de sistemas, aqueles derivados de silanos ( $Si(CH_3)_4$ ,  $Si_4(CH_3)_8$ ,  $Si_8(CH_3)_3$ ,  $Si_7H_6(CH_3)_6$  e  $Si_{12}H_6(CH_3)_{12}$ ) e os agregados de silício encapsulando um metal de transição (os  $M@Si_{12}$  e  $M@Si_{16}$ ).

Considerando os sistemas derivados de silanos, a correção *GW* para o *gap* ótico destes sistemas prediz que todos eles são sistemas de *gap* largo. Além disso, a tendência de aumento do *gap* quando o sistema diminui é vista também quando as correções *GW* são aplicadas a estes sistemas. Em especial, o efeito da oligomerização no caso dos persilastafanos permite manter as propriedades eletrônicas e óticas do oligômero quando uma cadeia molecular é formada, cujo eixo central será caracterizado por ligações do tipo  $\sigma$ . Adicionalmente, podemos ver que a presença dos elétrons  $\sigma$  delocalizados sobre a estrutura de Si não é vista apenas no caso dos persilastafanos, mas como é bem conhecido, este comportamento é característico de silanos cíclicos. Como pode ser visto no caso do  $Si_4(CH_3)_8$  e  $Si_8(CH_3)_3$ , o anéis de Si no seus centros apresentam elétrons  $\sigma$  delocalizados sobre as

ligações tipo  $Si - Si$ . Devido às suas propriedades interessantes, estes sistemas poderão ser utilizados como unidades básicas para o *design* de novos materiais auto-montáveis, cujas propriedades podem ser convenientemente manipuladas para aplicação em dispositivos optoeletrônicos que funcionem em uma faixa de energia desejada.

As propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental dos agregados contendo ligação silício-metal  $M@Si_{12}$  ( $M = Ti, Cr, Zr, Mo, Ru, Pd, Hf$  e  $Os$ ) e  $M@Si_{16}$  ( $M = Ti, Zr$  e  $Hf$ ), calculadas por meio do esquema DFT-PAW, confirmam que a inserção do átomo de metal estabiliza as gaiolas de Si. A relação entre o tamanho do metal central e a polarizabilidade média dos  $M@Si_{12}$  não é observada no caso dos  $M@Si_{16}$ , cujas polarizabilidades médias são praticamente iguais independente do metal encapsulado. Quando comparamos os dois tipos de gaiola com 12 e 16 átomos de silício encapsulando o mesmo metal de transição ( $Ti, Zr$  ou  $Hf$ ), vemos que a tendência do aumento do *gap* com o aumento do sistema não se observa, o que pode ser atribuído à distribuição espacial dos agregados, onde a alta estabilidade dos  $M@Si_{16}$  resulta em *gaps* maiores. Os *gaps* corrigidos por meio do esquema DFT-PAW + *GW* indicam que todos estes agregados são semicondutores de *gap* largo, sugerindo que estruturas estendidas feitas a partir destas unidades básicas poderão apresentar comportamento semicondutor, cujas propriedades óticas podem manipuladas adequadamente para aplicação em nanotecnologia baseada em silício.

Seguindo um esquema mais sofisticado, o espectro de absorção ótica do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  foi calculado incluindo os efeitos de interação elétron-buraco via solução da BSE. Este espectro foi comparado com espectro de absorção do silano  $SiH_4$ , um sistema cujas propriedades óticas têm sido bem exploradas por meio de métodos perturbativos de muitos corpos. A restrição ao cálculo apenas do  $Si_7H_6(CH_3)_6$  é justificada pelo alto custo computacional dos cálculos de absorção ótica quando a interação excitônica é considerada. Além disso, o  $Si_7H_6(CH_3)_6$  foi sintetizado recentemente e é considerado um sistema promissor para a aplicação em optoeletrônica. A comparação entre os espectro BSE e aqueles calculados por meio de métodos de *uma partícula* sugere que a inclusão dos efeitos excitônicos

afeta drasticamente a forma e o início da absorção do espectro ótico.

Entendendo a necessidade do desenvolvimento de novos materiais baseados em silício para aplicação em nanotecnologia, cujas propriedades possam ser convenientemente manipuladas, a continuidade deste trabalho será no sentido de prover um estudo mais sofisticado das propriedades óticas dos sistemas aqui analisados, principalmente dos per-silastafanos sintetizados recentemente. O próximo passo será entender a implementação da teoria de Bethe-Salpeter em pacotes computacionais bem estabelecidos, como é o caso do VASP. Buscaremos também mais recursos computacionais junto aos nossos colaboradores, com o objetivo de fazer um estudo sistemático dos efeitos da oligomerização sobre as propriedades óticas de fios moleculares contendo um número maior de centros.

## Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

O texto apresentado nos apêndices A, B e C foi retirado principalmente da Ref. [117], mas também foi baseado no trabalho de W. G. Aulbur *et al.* [89].

### A.1 O Hamiltoniano de muitos corpos no formalismo da segunda quantização

O uso do esquema da segunda quantização é justificado pela maior facilidade em tratar o problema de muitos corpos, quando comparado com o esquema da mecânica quântica convencional.

A coleção de todas as determinantes de Slater tomadas de um conjunto completo de funções de uma partícula,  $u_k(x)$ , formam um conjunto base completo para qualquer autofunção antissimétrica de N partículas,

$$|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle = \frac{\det_{kl}\{u_k(x_l)\}}{\sqrt{N!}} \quad (\text{A.1})$$

onde  $k_1, k_2, \dots, k_N$  são os índices quânticos.

Os operadores campo,  $\hat{\psi}(x)$  e  $\hat{\psi}^\dagger(x)$ , são então introduzidos e definidos da seguinte forma,

$$\hat{\psi}(x) = \sum_k \hat{c}_k u_k(x), \quad \hat{\psi}^\dagger(x) = \sum_k \hat{c}_k^\dagger u_k^*(x), \quad (\text{A.2})$$

onde  $\hat{c}_k^\dagger$  e  $\hat{c}_k$  são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente.

O Hamiltoniano de um sistema de muitos corpos pode ser expresso na segunda quantização em termos dos operadores campo como

$$\hat{H} = \int h(x) \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) dx + \frac{1}{2} \int v(xx') \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) dx dx', \quad (\text{A.3})$$

onde  $h(x)$  representa a parte referente a uma partícula do Hamiltoniano verdadeiro (i.e., energia cinética mais potencial externo).

Até agora, foram usados os operadores campo na representação de Schrödinger. No entanto, usualmente prefere-se trabalhar na representação de Heisenberg onde os operadores dependem do tempo,  $\hat{\psi}(xt) = e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}(x) e^{-i\hat{H}t}$ . A equação do movimento de Heisenberg é  $i(\partial/\partial t)\hat{\psi}(xt) = [\hat{\psi}(xt), \hat{H}]$ . Combinando as relações de anti-comutação para os operadores campo e a Eq. (A.3), a equação do movimento torna-se

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(xt) = \left[ h(x) + \int v(xx') \hat{\psi}^\dagger(x't) \hat{\psi}(x't) dx' \right] \hat{\psi}(xt). \quad (\text{A.4})$$

## A.2 Função de Green de uma partícula

Consideramos um sistema de  $N$  elétrons descrito por um Hamiltoniano independente do tempo e definimos a função de Green de *uma partícula* no espaço das coordenadas como

o valor esperado do operador campo de Heisenberg no estado fundamental  $|N\rangle$ :

$$G(xt, x't') = -i\langle N|T[\hat{\psi}(xt)\hat{\psi}^\dagger(x't')]|N\rangle. \quad (\text{A.5})$$

O operador ordenação temporal,  $T$ , é definido tal que os operadores estejam na ordem do tempo crescente, lendo da direita para a esquerda, com uma mudança de sinal para cada troca de operadores fermiônicos:

$$T[\hat{\psi}(xt)\hat{\psi}^\dagger(x't')] = \theta(t - t')\hat{\psi}(xt)\hat{\psi}^\dagger(x't') - \theta(t' - t)\hat{\psi}^\dagger(x't')\hat{\psi}(xt). \quad (\text{A.6})$$

Introduzimos agora o conjunto completo de autoestados do Hamiltoniano de muitos corpos para os estados com  $(N+1)$  e  $(N-1)$  partículas,  $|N + 1, s\rangle$  e  $|N - 1, s\rangle$ , respectivamente. Aqui,  $s$  representa o rótulo quântico de cada estado. Escrevendo  $\tau = t - t'$  e não esquecendo que a energia limite para adicionar um elétron ou um buraco é o potencial químico  $\mu$ , obtém-se

$$G(xx'\tau) = -i \sum_s f_s(x)f_s^*(x')e^{-i\omega_s\tau} \{\theta(\tau)\theta(\omega_s - \mu) - \theta(-\tau)\theta(\mu - \omega_s)\}, \quad (\text{A.7})$$

onde definimos as amplitudes de excitação e as energias como

$$f_s(x) = \langle N|\hat{\psi}(x)|N + 1, s\rangle, \quad \omega_s = E_{N+1,s} - E_N, \quad (\text{A.8})$$

para  $\omega_s > \mu$ , e

$$f_s(x) = \langle N - 1, s|\hat{\psi}(x)|N\rangle, \quad \omega_s = E_N - E_{N-1,s}, \quad (\text{A.9})$$

para  $\omega_s < \mu$ . Agora definimos a representação da energia das funções de Green como uma

transformada de Fourier  $G(xx'\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(xx'\tau)e^{i\omega\tau}d\tau$  e obtemos

$$G(xx'\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_s \frac{f_s(x)f_s^*(x')}{\omega - \omega_s + i\delta \operatorname{sign}(\omega_s - \mu)}. \quad (\text{A.10})$$

A função peso espectral,  $A(xx'\omega)$  é introduzida da seguinte forma

$$A(xx'\omega) = \sum_s f_s(x)f_s^*(x')\delta(\omega - \omega_s). \quad (\text{A.11})$$

Consequentemente a representação espectral de  $G(xx'\omega)$  é obtida como

$$G(xx'\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(xx'\omega')}{\omega - \omega'}d\omega' \quad (\text{A.12})$$

A função de Green e a função peso espectral são definidas aqui em uma base de espaço real: contudo, um conjunto base arbitrário pode ser empregado sem perda de generalidade. Para elétrons interagentes, se a função peso espectral tem um pico podemos associá-lo com a energia de excitação de quase-partícula, onde a largura do pico é inversamente proporcional ao tempo de vida da excitação. Neste caso, a função de Green exibe um polo no plano complexo com uma parte imaginária finita, que também é inversamente proporcional ao tempo de vida da excitação. O sinal da parte imaginária é positivo para energias mais baixas que o potencial químico,  $\mu$  (i.e., para buracos) e negativo para elétrons.

A equação do movimento para a função de Green de *uma partícula* pode ser obtida combinando sua definição e a Eq. (A.4). Isto resulta na seguinte equação

$$\begin{aligned} \left[ i \frac{\partial}{\partial t} - h(x) \right] G(xt, x't') &= \delta(xx')\delta(tt') - i \int v(xx'') \times \\ &\times \langle N | T [\hat{\psi}^\dagger(x''t)\hat{\psi}(x''t)\hat{\psi}(xt)\hat{\psi}^\dagger(x't')] | N \rangle dx''. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$



Para simplificar a notação usamos  $1 = (x_1 t_1)$ . Agora, definindo a função de Green de *duas partículas* como

$$G_2(1, 2; 1', 2') = (-i)^2 \langle N | T[\hat{\psi}(1)\hat{\psi}(2)\hat{\psi}^\dagger(2')\hat{\psi}^\dagger(1')] | N \rangle, \quad (\text{A.14})$$

e redefinindo o potencial de Coulomb instantâneo como  $v(12) = \delta(t_1 t_2) v(x_1 x_2)$  pode-se escrever

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - h(1) \right] G(1, 1') = \delta(1, 1') - i \int d(2) v(12) G_2(1, 2; 1', 2^+), \quad (\text{A.15})$$

onde  $2^+$  é usado para denotar  $(x_2 t_2^+)$ . A função de Green de *duas partículas* descreve, dependendo da ordenação temporal, o movimento de um par elétron-buraco acoplado, de dois elétrons, ou de dois buracos. O conhecimento da Green de *duas partículas* é requerido para resolver a equação do movimento para a função de Green de *uma partícula*. Uma cadeia infinita de equações acopladas pode ser gerada, envolvendo funções de Green de ordem mais alta. Tal cadeia pode ser terminada usando uma suposição sobre desacoplamento. Ao invés de prosseguir em tal caminho, contudo, devemos introduzir um conjunto de equações não lineares.

Definimos um operador  $\Sigma$  não linear, dependente do tempo, chamado operador auto-energia<sup>1</sup>, o qual é definido comparando a Eq. (A.13) com a seguinte equação

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - h(1) - V(1) \right] G(1, 1') - \int d(2) \Sigma(12) G(21') = \delta(11'), \quad (\text{A.16})$$

onde foi introduzido o potencial médio total definido como  $V(x) = \int v(x x') \rho(x') dx'$ , que é equivalente ao potencial de Hartree na aproximação de Hartree-Fock.

A última equação pode ser simplificada definindo a função de Green não intera-

---

<sup>1</sup>A expressão para o operador  $\Sigma$  será dada no próximo apêndice.

gente (para um sistema não interagente),  $G_0$ , através de

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - h(1) - V(1) \right] G_0(1, 1') = \delta(1, 1'). \quad (\text{A.17})$$

A função de Green  $G_0$  refere-se a partículas interagindo apenas através do potencial médio  $V$ . As duas equações podem ser combinadas com  $G_0^{-1}G - \Sigma G = 1$ , resultando nas duas seguintes expressões

$$G^{-1}(12) = G_0^{-1}(12) - \Sigma(12), \quad (\text{A.18})$$

$$G(12) = G_0(12) + \int G_0(13)\Sigma(34)G(42)d(34). \quad (\text{A.19})$$

Voltando para a equação do movimento, observamos que todas as quantidades na Eq. (A.16) são funções apenas de diferenças de tempo. Podemos portanto, tomar a transformada de Fourier para obter

$$[\omega - h(x) - V(x)]G(xx', \omega) - \int \Sigma(xx'', \omega)G(x''x', \omega)dx'' = \delta(xx'). \quad (\text{A.20})$$

Como estamos interessados no polo da função de Green, i.e., nas energias de quase-partícula, escrevemos a última equação como um produto de matriz  $[\omega - h - V - \Sigma(\omega)]G(\omega) = 1$ . Uma solução formal é então obtida através da inversão de matriz  $G(\omega) = [\omega - h - V - \Sigma(\omega)]^{-1}$ . Um polo na função de Green corresponde a um valor de  $\omega$  para o qual o operador  $[\omega - h - V - \Sigma(\omega)]$  é singular, isto é, sua determinante some. Neste caso, o sistema linear homogêneo correspondente tem um solução não trivial

$$[\omega - h(x) - V(x)]u(x, \omega) - \int \Sigma(xx'', \omega)u(x'', \omega) = 0, \quad (\text{A.21})$$

onde a função  $u$  pode ser interpretada como as autofunções de quase-partícula.

## As Equações de Hedin e a Aproximação $GW$

Considere uma pequena perturbação  $\delta V$ , para o sistema de muitos corpos. A polarizabilidade irreduzível é definida como a mudança na densidade eletrônica ( $n$ ) devido à mudança no campo total (potencial externo mais de Hartree)  $\delta V = \delta V_{ext} + \delta V_H$ :

$$P(12) = \frac{\delta n(1)}{\delta V(2)}, \quad (\text{B.1})$$

onde usa-se a notação  $1 = (x_1 t_1)$ , por simplicidade.

Similarmente, a função de vértice é dada pela variação do inverso da função de Green com respeito à mudança no potencial total ou, alternativamente, pela variação da auto-energia com respeito à  $\delta V$

$$\Gamma(123) = -\frac{\delta G^{-1}(12)}{\delta V(3)} = \delta(12)\delta(13) + \frac{\delta \Sigma(12)}{\delta V(3)}. \quad (\text{B.2})$$

Com as definições acima e considerando que  $1^+ = (x_1 t_1 + \delta)$ ,  $\delta > 0$  infinitesimal,

$v(12)$  seja a interação de Coulomb “nua” (sem blindagem), as equações de Hedin são

$$\Sigma(12) = i \int G(14)W(1^+, 3)\Gamma(423)d(34),$$

$$W(12) = v(12) + \int W(13)P(34)v(42)d(34),$$

$$P(12) = - \int G(23)G(42)\Gamma(341)d(34),$$

$$\Gamma(123) = \delta(12)\delta(13) + \int \frac{\delta\Sigma(12)}{\delta G(45)}G(46)G(75)\Gamma(673)d(4567). \quad (\text{B.3})$$

Estas equações, juntamente com a equação de Dyson (Eq. A.19), formam um conjunto fechado de equações que devem, em princípio, ser resolvidas auto-consistentemente para  $G$ . Mas isto é uma tarefa muito difícil, e, na prática, deve-se encontrar uma simplificação para resolver as equações de Hedin. A aproximação mais simples para as equações de Hedin toma a função vértice ( $\Gamma$ ) igual à unidade e expressa a auto-energia como uma simples convolução de  $G$  e  $W$ . As equações se tornam agora

$$\Sigma(12) = iG(12)W(1^+2), \quad (\text{B.4})$$

$$W(12) = v(12) + \int W(13)P(34)v(42)d(34), \quad (\text{B.5})$$

$$P(12) = -iG(12)G(21^+). \quad (\text{B.6})$$

É importante ressaltar que as equações de Hedin são obtidas de uma definição arbitrária porém fisicamente significativa do potencial blindado  $W$ . Equações similares podem ser obtidas simplesmente substituindo  $W$  por uma interação efetiva apropriada.

Contudo, devido ao fato de que estas equações são usualmente resolvidas de uma forma perturbativa (i.e., não de forma auto-consistente), uma interação efetiva melhor resulta em convergência mais rápida.

## A Equação de Bethe-Salpeter

### C.1 A equação de Bethe-Salpeter para a polarizabilidade irreduzível

A solução das equações de Hedin levam a uma determinação exata da polarizabilidade  $P$  e assim da constante dielétrica. Contudo, um processo diferente pode ser empregado, o qual resulta em uma equação de duas partículas fisicamente mais sólida. Para atualizar a equação vértice em uma segunda iteração precisamos conhecer a forma da derivada da auto-energia com relação à função de Green. Assumimos aqui que  $\delta\Sigma/\delta G = iW$ , usando a expressão  $GW$  para a auto-energia, e negligenciando o termo  $iG(\delta W/\delta G)$ , que é usualmente pequeno. A função vértice resultante é

$$\Gamma(123) = \delta(12)\delta(13) - iW(1^+2) \int G(46)G(75)\Gamma(673)d(4567). \quad (\text{C.1})$$

A polarizabilidade  $P$  é uma função de dois pontos porque a perturbação está na forma de um potencial local e estamos interessados na parte local da variação resultante de carga. Contudo, é interessante obter um equação de quatro pontos. Generalizamos

para uma polarizabilidade de três pontos definida como

$${}^3P(312) = -i \int G(16)G(72)\Gamma(671)d(67) \quad (\text{C.2})$$

e obtemos a seguinte equação

$${}^3P(345) = -iG(43)G(35) + i \int G(41)G(25)W(1+2){}^3P(312). \quad (\text{C.3})$$

A polarizabilidade de dois pontos pode ser obtida da polarizabilidade de três pontos usando  $P(12) = {}^3P(122)$ . Porém, generalizamos ainda para quantidades de quatro pontos, e definimos a resposta de quase-partícula independente  $\chi_0(1234) = -iG(14)G(32)$ , e estendendo para um potencial blindado de quatro pontos  ${}^4W(1234) = W(1+2)\delta(13)\delta(24)$ , obtemos a seguinte expressão para a polarizabilidade generalizada de quatro pontos

$${}^4P(1234) = {}^4\chi_0(1234) - \int {}^4\chi(1256){}^4W(5678){}^4P(7834)d(5678). \quad (\text{C.4})$$

Esta é a chamada equação de Bethe-Salpeter (BSE) para a polarizabilidade de quatro pontos. Note que precisamos apenas da polarizabilidade de dois pontos para a resposta local de um potencial local. Isto pode ser obtido contraindo a polarizabilidade de quatro pontos na forma  $P(12) = {}^4P(1221)$ .

## C.2 Conexão com as propriedades macroscópicas

A BSE é usualmente utilizada para obter a absorção e algumas vezes o espectro de perda de energia. A absorção é proporcional à parte imaginária do tensor dielétrico macroscópico. Contudo, a relação entre funções macroscópicas e microscópicas não é



trivial. A polarizabilidade irreduzível está relacionada com a resposta dielétrica através da relação  $\varepsilon = 1 - vP$ . O potencial total é então obtido de  $\varepsilon V_{tot} = V_{ext}$ , dando  $V_{tot} = \varepsilon^{-1}V_{ext}$ . Aqui  $\varepsilon$  é uma matriz e  $\varepsilon^{-1}$  é obtido pela inversão da matriz. Se passamos para o espaço recíproco e definimos as componentes espaciais de Fourier da quantidade de dois pontos  $S(x_1x_2)$  como

$$S_{GG'}(q) = \int e^{i(G+q)\cdot x_1} S(x_1x_2) e^{-i(G'+q)\cdot x_1} dx_1 dx_2, \quad (C.5)$$

o valor macroscópico de  $S$  é o termo  $S_{00}(0)$ . Se aplicamos um potencial macroscópico externo, o potencial total induzido é em geral não macroscópico e tem a seguinte forma no espaço recíproco

$$V_{tot}(G + q) = \varepsilon_{G0}^{-1} V_{ext}(q). \quad (C.6)$$

Mesmo se estivemos interessados apenas na componente macroscópica do potencial induzido, é preciso calcular o elemento  $\varepsilon_{00}^{-1}(0)$ , que depende da matriz completa  $\varepsilon_{GG'}(0)$ . A razão é que o sistema responde à perturbação com uma mudança microscópica na densidade, e todos os detalhes desta variação afetam a estrutura eletrônica do estado perturbado. A resposta dielétrica macroscópica que relaciona  $V_{tot(0)}$  e  $V_{ext}(0)$  é calculada usando a seguinte expressão

$$\varepsilon_M(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_{G=0, G'=0}^{-1}(q=0)}. \quad (C.7)$$

Pode-se mostrar que (veja o Apêndice II da Ref. [117]) a relação entre a resposta dielétrica macroscópica a polarizabilidade  $P$  pode ser escrita como

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \lim_{q \rightarrow 0} v(q) \bar{P}_{00}(q) \quad (C.8)$$

onde  $\bar{P}$  é uma polarizabilidade modificada que está relacionada a polarizabilidade  $P$  atra-

vés de uma equação tipo Dyson

$$\bar{P} = P + P\bar{v}\bar{P}. \quad (\text{C.9})$$

Na última equação  $\bar{v}$  é o potencial de Coulomb menos a parte de longo alcance (veja o Apêndice II da Ref. [117]). O limite  $q \rightarrow 0$  tem que ser tomado por causa da divergência do potencial de Coulomb no limite  $q \rightarrow 0$ . É interessante também notar que, da mesma forma, a componente macroscópica do inverso da resposta dielétrica  $\varepsilon_{00}^{-1}(0)$  pode ser escrita como

$$\varepsilon_{00}^{-1}(0) = 1 + \lim_{q \rightarrow 0} v(q)\chi_{00}(q), \quad (\text{C.10})$$

onde a equação de Dyson definindo a resposta total  $\chi$  é

$$\chi = P + Pv\chi. \quad (\text{C.11})$$

A única diferença entre as equações C.9 e C.11 está na extremidade do potencial de Coulomb.

A questão aqui é que, se desejamos calcular a função dielétrica macroscópica  $\varepsilon_M(\omega)$  para obter a absorção ótica, então temos que calcular a polarizabilidade modificada  $\bar{P}$ . Se estamos interessados na função dielétrica inversa (e.g., para o cálculo do espectro de perda de energia), então precisamos da função resposta  $\chi$ .

## Referências Bibliográficas

- [1] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer (2001).
- [2] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3. ed. Wiley, 1998.
- [3] M. Vörös, P. Deák, T. Frauenheim e A. Gali, *J. Chem. Phys.* **133** 064705 (2010).
- [4] D. Prendergast, J. C. Grossman, A. J. Williamson, J.-L. Fattebert e G. Galli, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13827 (2004).
- [5] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli e T. F. Krauss, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 19 (2014).
- [6] J. P. Wilcoxon, G. A. Samara e P. N. Provencio, *Phys. Rev. B* **60**, 2704 (1999).
- [7] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler e M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
- [8] E. Hengge, *Phosphorous and Sulfur* **28**, 43 (1986).
- [9] T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida e H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2340 (2012).
- [10] S. M. Beck, *J. Phys. Chem.* **87**, 4233 (1987).
- [11] N.-M. Park, T.-S. Soo e S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2575 (2001).

- [12] K. S. Cho, N.-M. Park, T.-Y. Kim, K.-H. Kim e G. Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071909 (2005).
- [13] B.-H. Kim *et al.*, *Adv. Mater.* **20**, 3100 (2008).
- [14] Y. A. Akimov, K. Ostrikov e E. P. Li, *Plasmonics* **4**, 107 (2009).
- [15] X. Gu, T. Qiu, W. Zhang e P. K. Chu, *Nanoscale Res. Lett.* **6** 199 (2011).
- [16] G. Onida, L. Reining e A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.*, **74**, 601 (2002).
- [17] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **3**, 920 (1957a).
- [18] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **5**, 101 (1957b).
- [19] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **35**, 70 (1959).
- [20] E. E. Salpeter e H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **84**, 1232 (1951).
- [21] P. Mélinon, B. Masenelli, F. Tournus e A. Perez, *Nat. Mat.* **6**, 479 (2007).
- [22] T. Taguchi, N. Igawa e H. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 459 (2005).
- [23] L. L. Romain, M. Ollivier, V. Thiney, O. C. Pluchery e M. Martin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 092001 (2013).
- [24] I. J. Wu e G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **76**, 035343 (2007).
- [25] I. J. Wu e G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **78**, 035447 (2008).
- [26] H. C. Hsueh, G. Y. Guo e S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **84**, 085404 (2011).
- [27] L. Koponen, M. J. Puska e R. M. Nieminen, *J. Chem. Phys.* **128**, 154307 (2008).
- [28] A. D. Patrick, X. Dong, T. C. Allison e E. B. Barojas, *J. Chem. Phys.* **130**, 244704 (2009).
- [29] E. Hengge e R. Janoschek, *Chem. Rev.* **95**, 1495 (1995).

- [30] S. Sase , Y.-S. Cho , A. Kawachi, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, H. Tsuji e K. Tamao, *Organometallics* **27**, 5441 (2008).
- [31] R. Fischer, T. Konopa, J. Baumgartner e C. Marschner, *Organometallics* **23**, 1899 (2004).
- [32] E. Hengge, H. G. Schuster e W. J. Peter, *Organomet. Chem.* **186**, C45 (1980).
- [33] R. D. Miller e J. Michl, *Chem. Rev.* **89**, 1359 (1989).
- [34] H. Kobayashi, T. Iwamoto e M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15376 (2005).
- [35] H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D. W. Rooklin e J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **75**, 999 (2003).
- [36] Y. Takeda, S. Hyodo, N. Suzuki, T. Motohiro, T. Hioki e S. Noda, *J. Appl. Phys.* **73**, 1924 (1993).
- [37] S. Sase, Y.-S. Cho, A. Kawachi, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, H. Tsuji e K. Tamao, *Organometallics* **27**, 5441 (2008).
- [38] K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa e D. Scheschkewitz, *Science* **327**, 564 (2010).
- [39] K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa e D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7936 (2011).
- [40] Y. Yamaguchi, *Synth. Met.* **62**, 23 (1994).
- [41] M. D. Levin, P. Kaszynski e J. Michl, *Chem. Rev.* **100**, 169 (2000).
- [42] Mais informações sobre os persilastafanos podem ser encontradas no endereço eletrônico: <http://phys.org/news/2012-01-persilastaffanes-silicon-frameworks-delocalized-sigma.html>.
- [43] P. F. H. Schwab, M. D. Levin e J. Michl, *Chem. Rev.* **99**, 1863 (1999).

- [44] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan e C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- [45] L Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò e F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- [46] L. D. Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo e F. Iacona, *Appl. Phys. Lett* **82**, 4636 (2003).
- [47] S. Furukawa e T. Miyasato, *Phys. Rev. B* **38**, 5726 (1988).
- [48] Aaron Puzder, A. J. Williamson, Jeffrey C. Grossman e Giulia Galli, *J. Chem. Phys.* **117**, 6721 (2002).
- [49] Q. Cheng, E. Tam, S. Xu e K. K. Ostrikov, *Nanoscale* **2**, 594 (2010).
- [50] M. Rohlfing e S. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3320 (1998).
- [51] L. X. Benedict, A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli e J. E. Klepeis, *Phys. Rev. B* **68**, 085310 (2003).
- [52] L. E. Ramos, J. Paier, G. Kresse e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **78**, 195423 (2008).
- [53] L. E. Ramos, E. Degoli, G. Cantele, S. Ossicini, D. Ninno, J. Furthmüller e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **78**, 235310 (2008).
- [54] J. M. Pacheco, G. K. Gueorguiev e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **66**, 033401 (2002).
- [55] G. K. Gueorguiev e J. M. Pacheco, *J. Chem. Phys.* **119**, 10313 (2003).
- [56] J. U. Reveles e S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **72**, 165413 (2005).
- [57] G. K. Gueorguiev, J. M. Pacheco, S. Stafström e L. Hultman, *Thin Solid Films* **515**, 1192 (2006).
- [58] C. L. Reis, J. L. Martins e J. M. Pacheco, *Phys. Rev. B* **76**, 233406 (2007).
- [59] A. Willand, M. Gramzow e S. A. Ghasemi, *Phys. Rev. B* **81**, 201405 (2010).

- [60] C. L. Reis e J. M. Pacheco, *Phys. Rev. B* **82**, 155440 (2010).
- [61] P. K. Jena, S. N. Khanna e B. K. Rao, *Mat. Sci. Forum* **232**, 1 (1996).
- [62] M. Haertelt, J. T. Lyon, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens e A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **136**, 064301 (2012).
- [63] H. Hiura, T. Miyazaki e T. Kanayama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1733 (2001).
- [64] Y. Cui e C. M. Lieber, *Science* **291**, 851 (2001).
- [65] V. Kumar, *Comp. Mater. Sci.* **36**, 1 (2006).
- [66] P. Sen e L. Mitas, *Phys. Rev. B* **68**, 155404 (2003).
- [67] N. Uchida, T. Miyazaki e T. Kanayama, *Phys. Rev. B* **74**, 205427 (2006).
- [68] N. Uchida, L. Bolotov, T. Miyazaki e T. Kanayama, *J.Phys. D* **36**, L43 (2003).
- [69] G. K. Gueorguiev, S. Stafström e L. Hultman, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 170 (2008).
- [70] M. Ohara, K. Koyasu, A. Nakajima e K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 490 (2003).
- [71] K. Koyasu, M. Akutsu, M. Mitsui e A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4998 (2005).
- [72] K. Koyasu, J. Atobe, M. Akutsu, M. Mitsui e A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **111**, 42 (2007).
- [73] S. Furuse, K. Koyasu, J. Atobe e A. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **129**, 064311 (2008).
- [74] V. Kumar, C. Majumder, Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 319 (2002).
- [75] T. Iwasa e A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **116**, 14071 (2012).
- [76] V. Kumar e Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 045503 (2001).
- [77] D. S. Sabirov e R. G. Bulgakov, *JETP Letters* **92**, 662 (2010).

- [78] Y.-P. An, C.-L. Yang, M.-S. Wang, X.-G. Ma e D.-H. Wang, *J. Clust. Sci.* **22**, 31 (2011).
- [79] Y.-P. An, C.-L. Yang, M.-S. Wang, X.-G. Ma e D.-H. Wang, *Current Appl. Phys.* **10**, 260 (2010).
- [80] J. Wu, Z. Sun, X. Li, B. Ma, M. Tian e S. Li, *Int. J. of Quantum Chem.* **111**, 3786 (2011).
- [81] D. Manna e T. K. Ghanty, *J. Phys. Chem. C* **116**, 16716 (2012).
- [82] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [83] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [84] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [85] A. J. Cohen, P. M.-Sánchez, W. Yang, *Science* **321**, 792 (2008).
- [86] I. Vasiliev, S. Ögüt e J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1919 (1999).
- [87] M. Petersilka, U. J. Gossmann e E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996).
- [88] I. Vasiliev, S. Ögüt e J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **65**, 115416 (2002).
- [89] W. G. Aulbur, L. Jönsson e J. W. Wilkins, *Solid State Physics* **54**, 1-218 (2000).
- [90] F. Bruneval, F. Sottile, V. Olevano, R. D. Sole e L. Reining, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 186402 (2005).
- [91] M. A. I. Oliveira, R. Rivelino, F. B. Mota e G. K. Gueorguiev, *J. Phys. Chem. C* **118**, 5501 (2014).
- [92] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [93] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).



- [94] F. V. Prudente, *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, UnB (1999).
- [95] J. C. Inkson, *Many-Body Theory of Solids*, Plenum Press, New York (1984).
- [96] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mineola, New York: Dover Publishing (1996).
- [97] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- [98] R. M. Dreizler e E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer Verlag, Berlin (1990).
- [99] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [100] R. Martin, *Electronic Structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press (2004).
- [101] L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **32**, 3876 (1985).
- [102] J. P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [103] J. P. Perdew, K. Burke, e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [104] A. D. Beche, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1998).
- [105] R. O. Jones e O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [106] L. J. Sham e W. Kohn, *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
- [107] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy e J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [108] R. W. Godby, M. Schlüter e L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2415 (1986).
- [109] E. Runge e E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [110] E. K. U. Gross e W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850 (1985).

- [111] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [112] L. Hedin e S. Lundqvist, *Solid State Physics* **23**, 1 (1969).
- [113] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov e I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Dover, New York (1975).
- [114] A. L. Fetter e J. D. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems*, McGraw-Hill, New York (1971).
- [115] A. F. R. de Toledo Piza, *Mecânica Quântica*, EDUSP, São Paulo (2003).
- [116] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Series in Solid-State Sciences **100**, Springer Verlag (1991).
- [117] G. Bussi, *Physica Scripta* **T109**, 141 (2004).
- [118] H. Ehrenreich e M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959).
- [119] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [120] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [121] M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani e M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **66**, 125101 (2002).
- [122] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [123] M. Shishkin e G. Kresse, *Phys. Rev. B* **74**, 035101 (2006).
- [124] G. Kresse e D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [125] M. I. A. de Oliveira, *Estudo Sistemático das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Semicondutores Bidimensionais com Estrutura tipo Grafeno*, Dissertação de Mestrado, UFABC (2010).
- [126] S. L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962).

- [127] N. Wiser, *Phys. Rev.* **129**, 62 (1963).
- [128] M. Gajdos, K. Hummer e G. Kresse, *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [129] X. L. Wu, J. Y. Fan, T. Qiu, X. Yang, G. G. Siu e Paul K. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026102 (2005).
- [130] G. Kresse e J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [131] G. Kresse e J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [132] M. Shishkin e G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 235102 (2007).
- [133] M. S. Hybertsen e S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [134] C. Franchini, A. Sanna, M. Marsman e G. Kresse, *Phys. Rev. B* **81**, 085213 (2010).
- [135] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [136] X. Gonze *et al.*, *Comp. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [137] V. Garbuio, M. Cascella, L. Reining, R. Del Sole, and O. Pulci, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 137402 (2006).
- [138] Z.-X. Qin, J.-B. Zhang, I. Troyan, T. Palasyuk e M. Eremets, *J. Chem. Phys.* **136**, 024503 (2012).
- [139] D. H. Rank e E. R. Bordner, *J. Chem. Phys.* **3**, 248 (1935).
- [140] T. F. Anderson, *J. Chem. Phys.* **4**, 161 (1936).
- [141] K. Shimizu e H. Murata, *J. Mol. Spectrosc.* **5**, 44 (1960).
- [142] A. R. Campanelli, F. Ramondo, A. Domenicano, and I. Hargittai, *Struct. Chem.* **11**, 155 (2000).
- [143] V. S. Mastryukov, S. A. Strelkov, L. V. Vilkov, M. Kolonits, B. Rozsondai, H. G. Schuster e E. Hengge, *J. Mol. Struct.* **238**, 433 (1990).

- [144] E. Degoli, G. Cantele, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, O. Bisi e S. Ossicini, *Phys. Rev. B* **69**, 155411 (2004).
- [145] G. Onida, L. Reining, R. W. Godby, R. Del Sole e W. Andreoni, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 818 (1995).
- [146] J. He, K. Wu, R. Sa e Y. Wei, *Chem. Phys. Lett.* **490** 132 (2010).
- [147] A. J. Williamson, J. C. Grossman, R. Q. Hood, A. Puzder e G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 196803 (2002).
- [148] C. Delerue, M. Lannoo e G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2457 (2000).
- [149] L. Reining, G. Onida e S. Albrecht, *Comp. Mater. Sci.* **10**, 444 (1998).
- [150] R. O. Jones e O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [151] M. Broyer, R. Antoine, E. Benichou, I. Compagnon, P. Dugourd e D. Rayane, *C. R. Physique* **3**, 301 (2002).
- [152] G. Henkelman, A. Arnaldsson e H. Jónsson, *Comput. Mat. Sci.* **36**, 354 (2006).
- [153] I. Brandão, R. Rivelino, T. Fonseca e M. A. Castro, *Chem. Phys. Lett.* **508**, 9 (2013).
- [154] R. Rivelino, T. Malaspina e E. E. Fileti, *Phys. Rev. A* **79**, 013201 (2009).
- [155] J. Wang e J. G. Han, *J. Chem. Phys.* **123**, 64306 (2005).
- [156] L. Guo, X. Liu, G. F. Zhao e Y. H. Luo, *J. Chem. Phys.* **126**, 234704 (2007).
- [157] T. Miyazaki e T. Kanayama, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082107 (2007).
- [158] J. T. Lau, K. Hirsch, Ph. Klar, A. Langenberg, F. Lofink, R. Richter, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller e B. v. Issendorff, *Phys. Rev. A* **79**, 053201 (2009).

- [159] P. Guo, Z.-Y. Ren, F. Wang, J. Bian, J.-G. Han e G.-H. Wang, *J. Chem. Phys.* **121**, 12265 (2004).
- [160] J.-G. Han, Z.-T. Ren e B.-Z. Lu, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5100 (2004).
- [161] J. Lu e S. Nagase, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 115506 (2003).
- [162] P. Gambardella, S. S. Dhesi, C. Gardonio, C. Grazioli, P. Ohresser e C. Carbone, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047202 (2002).
- [163] S. N. Khanna, B. K. Rao e P. Jena, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 016803 (2002).
- [164] L. Guo, G. Zhao, Y. Gu, X. Liu e Z. Zeng, *Phys. Rev. B* **77**, 195417 (2008).
- [165] N. Uchida, H. Kintou, Y. Matsushita, T. Tada e T. Kanayama, *Appl. Phys. Express* **1**, 121502 (2008).