

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

HIAGO MAURILIO LOPES CARVALHO

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS EM LIGAS DE
 $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Alfenas/MG

2021

HIAGO MAURILIO LOPES CARVALHO

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS EM LIGAS DE $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$
UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Anibal Thiago Bezerra

Alfenas/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Carvalho, Hiago Maurilio Lopes.
C331a Análise das propriedades ópticas e elétricas em ligas de Ag_xAu_{1-x} utilizando a teoria do funcional da densidade. / Hiago Maurilio Lopes Carvalho -- Alfenas/MG, 2021.
80f. il. –

Orientador: Anibal Thiago Bezerra.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, 2020.
Bibliografia.

1. Teoria da Densidade Funcional. 2. Ligas (Metalurgia). 3. Ouro.
4. Prata. 5. Física do estado sólido. 6. Dielétrica. I. Bezerra, Anibal Thiago. II. Título.

CDD-530



Ministério da Educação
Universidade Federal de Alfenas

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700 - Bairro centro, Alfenas/MG - CEP 37130-001
Telefone: (35)3701-9263 - <http://www.unifal-mg.edu.br>

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 31

Às 09:00 horas do dia 25 de fevereiro de 2021, foi realizada a sessão de defesa pública de dissertação do discente **Hiago Maurilio Lopes Carvalho** do Programa de Pós-Graduação em Física.

A apresentação oral do trabalho “**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS EM LIGAS DE Ag_xAu_{1-x} UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**” teve duração de 0h e 43min.

De acordo com os requisitos legais, a comissão examinadora designada para proceder ao exame foi presidida pelo orientador, Prof. Dr. Anibal Thiago Bezerra - UNIFAL-MG e composta pelos professores: Prof. Dr. Anderson Silva Chaves - UNICAMP e Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodríguez - UNIFAL-MG.

A arguição teve duração total de 2h e 30min. Em reunião secreta a Comissão Examinadora fez a apreciação da dissertação e considerou o candidato:

Aprovado Aprovado condicionalmente Reprovado

Parecer final dos examinadores: (opcional)



Documento assinado eletronicamente por **Anibal Thiago Bezerra, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2021, às 12:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ihosvany Camps Rodriguez, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2021, às 12:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anderson Silva Chaves, Usuário Externo**, em



25/02/2021, às 12:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0470695** e o código CRC **E27C209F**.

Referência: Processo nº 23087.001227/2021-06

SEI nº 0470695

Esse documento não tem validade como homologação do título acadêmico

Dedico este trabalho a todos que me ajudaram de alguma forma a chegar a conclusão desta longa jornada, em especial aos meus familiares que sempre me incentivaram a realizar meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por me conceder o dom da vida.

À minha mãe, Edwirges, por sempre estar ao meu lado nos momentos mais difíceis. A meu pai, Maurílio (*in memoriam*), por sempre me proporcionar acesso à educação de qualidade.

Ao Prof. Dr. Aníbal Thiago Bezerra, por ser uma pessoa de extrema competência e empatia, me orientando no caminho a ser seguido e ter me ajudado sempre que precisei.

À Profa. Mariama Rebello Sousa Dias, por ser solícita e nos conduzir ao resultado final, além de ceder o laboratório de *Richmond* para que realizássemos o trabalho.

Aos meus familiares por torcerem por mim e me ajudarem de diversas formas.

Aos meus amigos, que sempre me deram palavras de incentivo para que eu pudesse persistir no meu sonho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

E à todas as pessoas incríveis que fizeram esta jornada, em Alfenas, mais legal e divertida.

"Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre." - Paulo Freire, 1987.

"Juger un homme par ses questions plutôt que par ses réponses." - Voltaire, 1770.

RESUMO

O avanço da tecnologia demanda o desenvolvimento de novos dispositivos condutores que podem ser amplamente utilizados em aplicações biomédicas, sistemas fotovoltaicos e biosensores. Ligas de ouro e prata se mostram interessantes para tais aplicações enquanto nanodispositivos, pois o comportamento optoeletrônico destas ligas possibilita ajustar a ressonância plasmônica da estrutura, fato que aumenta a busca por novas propriedades dos materiais compostos de ouro e prata. Com esse objetivo, neste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para o estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas de ligas metálicas compostas por prata e ouro (Ag_xAu_{1-x}), além das estruturas compostas puramente por prata ($Ag_{1,0}$) e puramente por ouro ($Au_{1,0}$). Para descrever a interação elétron-íon, utilizamos pseudopotenciais do tipo *Norm Conserving* não local (NC-PP) que suaviza o comportamento dos elétrons de caroço mais próximos do núcleo. Para estudar o comportamento das estruturas em função de suas estequiometrias na configuração tridimensional (*bulk*), calculamos a estrutura de bandas, a densidade de estados total e parcial ou projetada (DOS e PDOS), a função dielétrica, os índices de refração e extinção e a birrefringência. Para tanto, foi empregado o funcional de troca e correlação na aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a parametrização de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE). Os resultados mostraram que há uma concentração de estados abaixo do nível de Fermi (entre -6 eV e -2 eV) ocasionados, predominantemente, por contribuições do orbital d . Ao analisarmos as partes real e imaginária da função dielétrica, constatamos o aparecimento de anisotropia na resposta óptica da liga $Ag_{0,50}Au_{0,50}$, enquanto todas as outras composições possíveis para 4 átomos tiveram comportamento isotrópico. A anisotropia pode estar associada a um acúmulo de carga nos átomos de ouro da estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$, fazendo com que a contribuição da densidade parcial de estados relacionada aos orbitais d_{xz} não seja simétrica aos orbitais d_{xy} e d_{yz} . Em comparação aos resultados da literatura, não encontramos trabalhos que relatem a anisotropia na resposta óptica da liga $Ag_{0,50}Au_{0,50}$. A anisotropia observada pode ser a causa dos resultados experimentais contrastantes, para os quais a geometria de excitação pode ser diferente em cada experimento. Do ponto de vista teórico, a maioria dos trabalhos se baseia em interpolações das propriedades dos sistemas puros, para os quais a anisotropia não está presente. Deste modo, usando

tais técnicas, não esperamos que a anisotropia possa ser observada. A existência dessa anisotropia abre novas perspectivas de aplicação desse tipo de estrutura, como, por exemplo, materiais plasmônicos birrefringentes.

Palavras-Chave: DFT. Ligas metálicas. Ouro. Prata. Estrutura de Bandas.
Densidade de Estados. Função dielétrica.

ABSTRACT

The use of metallic alloys is crucial for several applications as plasmonic materials due to their superb optical response. The alloys extend the application range with their tunable plasmonic resonances. Hence, in the present work, we applied the Density Functional Theory to pure gold and silver structures and their alloys to analyze optoelectronic properties. We obtained the wave functions and the charge densities using Non-local Norm-Conserving pseudopotentials. To evaluate the role of the structural compositions of the periodic bulk structures, we analyzed their band structures, the density of states, the dielectric function, the refraction and extinction indexes, and the birefringence. We applied the exchange-correlation functional within the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization. The results showed an accumulation of states below the Fermi Level (around -6eV and -2eV), predominantly related to the d orbital. Analyzing the real and imaginary parts of the dielectric function, we observed the rise of an anisotropy in the optical response for the $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ alloy. All other concentrations did not show such behavior. The anisotropy can be related to the charge accumulation around the gold atoms. This leads to a non-symmetric contribution for the projection of the density of state for the d_{xy} orbital against the d_{xz} e d_{yz} ones. In comparison to the experimental results, we did not find works reporting anisotropic optical responses to alloys with 50% gold and 50% silver. We claim that the divergencies between the experimental optical results may be associated with this anisotropy. Since the geometry of the excitation may change within the different experiments, the anisotropy may lead to inconsistent results for the same kind of structure. From the theoretical point of view, the majority of the works with such systems perform interpolations of the optical responses from the pure structures. We do not expect their results to present any anisotropy, since it is not present in the pure counterparts. The findings here described open up the perspective for new applications such as birefringent plasmonic devices.

Keywords: DFT. Metal alloys. Gold. Silver. Band structure.

Density of states. Dielectric function.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação da escada de Jacob (PERDEW; SCHMIDT, 2001) do funcional de densidade.	32
Figura 2 –	Esquema da sequência de passos realizado no cálculo auto-consistente, utilizado o método de KS.	34
Figura 3 –	Comparação entre a função de onda potencial real e a pseudo-função de onda.	35
Figura 4 –	Esquema de cálculos que podem ser feitos no QE e a sequência em que devem ser realizados. O cálculo "VC-RELAX" obtém a estrutura relaxada; o "SCF" é o cálculo autoconsistente e o "NSCF" é o cálculo não-autoconsistente; todos os outros são cálculos posteriores, onde o "BANDS" gera a estrutura de bandas, o "DOS e PDOS" fornecem a densidade de estados total e parcial respectivamente, o "EPSILON e SIMPLE" produzem informações sobre a função dielétrica e o "PP" concede informações sobre a carga da estrutura.	37
Figura 5 –	(a-e) Disposição dos átomos obtida para cada estrutura após o cálculo do "VC-RELAX".	42
Figura 6 –	(a-e) Estrutura de bandas calculada utilizando a Teoria do Funcional da Densidade para Ag_xAu_{1-x} , mostrando os estados vazios para $E - E_F > 0$ e as contribuições do orbital d para $E - E_F < 0$	46
Figura 7 –	(a-e) Densidade de estados projetada calculada a temperatura 0 Kelvin para Ag_xAu_{1-x} , onde as contribuições parciais para os orbitais s (vermelho), p (verde), d (cinza) e a densidade de estados total (linha preta) estão representadas.	47
Figura 8 –	Densidade de estado total para todas as concentrações.	48
Figura 9 –	(a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Ag_{1,0}$	49
Figura 10 –	(a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0,75}Au_{0,25}$ para o orbital d.	49

Figura 11 –	(a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Ag_{0.50}Au_{0.50}$	50
Figura 12 –	(a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Ag_{0.25}Au_{0.75}$	50
Figura 13 –	(a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Au_{1,0}$	50
Figura 14 –	(a-e) Contribuição parcial d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} do orbital d de cada estrutura.	51
Figura 15 –	(a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{1,0}$ para o orbital d	52
Figura 16 –	(a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0.75}Au_{0.25}$ para o orbital d	52
Figura 17 –	(a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0.50}Au_{0.50}$ para o orbital d	52
Figura 18 –	(a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0.25}Au_{0.75}$ para o orbital d	53
Figura 19 –	(a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Au_{1,0}$ para o orbital d	53
Figura 20 –	(a-e) Densidade de carga para cada estrutura Ag_xAu_{1-x}	55
Figura 21 –	(a-e) Função dielétrica calculada por meio do <i>epsilon.x</i> para as partes real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) mostrando todas as componentes e evidenciando a anisotropia em (c).	59
Figura 22 –	(a-b) Função dielétrica calculada por meio do <i>simple.x</i> para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ para redes de pontos K=32 e K=36, evidenciando a presença da anisotropia entre o eixo y e o plano xz . Em (a) para a parte real ϵ_1 e em (b) para a parte imaginária ϵ_2	61
Figura 23 –	Comparação entre a parte imaginária da função dielétrica obtida pela DFT e dados experimentais disponíveis na literatura para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$	62
Figura 24 –	(a-e) Índice de refração n e coeficiente de extinção k calculados por meio da função dielétrica, para as estruturas analisadas.	63

Figura 25 –	Birrefringência na estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ para o índice de refração n e para o coeficiente de extinção k	64
Figura 26 –	Otimização do valor E_{cutwfc} para realização dos procedimentos PW_{scf} do Quantum Espresso. A partir de (a), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de prata será 150 Ry. A partir de (b), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de ouro será 150 Ry. Para a realização dos cálculos, foram utilizados valores de $E_{cutrho} = 1800$ Ry e $K = 4$	70
Figura 27 –	Otimização do valor E_{cutrho} para realização dos procedimentos PW_{scf} do Quantum Espresso. A partir de (a), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de prata será 150 Ry. A partir de (b), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de ouro será 600 Ry. Para a realização dos cálculos, foram utilizados valores de $E_{cutwfc} = 150$ Ry e $K = 4$	71
Figura 28 –	Otimização da rede de pontos K para realização dos procedimentos PW_{scf} do Quantum Espresso. A partir de (a) e de (b), concluímos que o valor otimizado para a simulação tanto de um átomo de prata quanto para um átomo de ouro será $K = 12$. Para a realização dos cálculos, foram utilizados valores de $E_{cutwfc} = 135$ Ry e $E_{cutrho} = 1810$ Ry	71
Figura 29 –	Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Ag_{1,0}$	74
Figura 30 –	Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Ag_{0,75}Au_{0,25}$	74
Figura 31 –	Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 Kelvin para $Ag_{0,50}Au_{0,50}$	75
Figura 32 –	Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Ag_{0,25}Au_{0,75}$	75
Figura 33 –	Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Au_{1,0}$	76

Figura 34 –	Densidade de estado total para todas as concentrações para valores de energia entre $-7,5$ eV e 0 eV.	77
Figura 35 –	Densidade de estado total para todas as concentrações para valores de energia entre 0 eV e $7,5$ eV.	77
Figura 36 –	Densidade de estado total para todas as concentrações para valores de energia entre $-0,5$ eV e 3 eV.	78
Figura 37 –	(a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{1,0}$	78
Figura 38 –	(a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{0,75}Au_{0,25}$	78
Figura 39 –	(a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$	79
Figura 40 –	(a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{0,25}Au_{0,75}$	79
Figura 41 –	(a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Au_{1,0}$	79
Figura 42 –	Parte real da função dielétrica aplicada obtida por meio do <i>simple.x</i> para redes de pontos $K=32$ e $K=36$, evidenciando a estabilização dos resultados e presença da anisotropia entre o eixo y e os demais eixos.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações possíveis para as células unitárias de 4 átomos de Ag e Au	40
Tabela 2 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura pura em prata ($Ag_{1,0}$), em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).	56
Tabela 3 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Ag_{0,75}Au_{0,25}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).	56
Tabela 4 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).	57
Tabela 5 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Ag_{0,25}Au_{0,75}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).	57
Tabela 6 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Au_{1,0}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).	58

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

Ag	Prata
Au	Ouro
NPs	Nanopartículas
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i>
<i>QE</i>	<i>Quantum Espresso</i>
<i>LDA</i>	<i>Local Density Approximation</i>
<i>GGA</i>	<i>Generalized-Gradient Approximation</i>
<i>SCF</i>	Cálculo autoconsistente (<i>Self-consistent field</i>)
<i>NSCF</i>	Cálculo não-autoconsistente (<i>Non self-consistent field</i>)
<i>NC</i>	<i>Norm-conserving</i>
<i>US</i>	<i>Ultrasoft</i>
DOS	Densidade de estados
KS	Kohn-Sham
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
PP	Pseudopotenciais
<i>FCC</i>	Cúbica de face centrada <i>Face-centered cubic</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	LIGAS DE PRATA E OURO - $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$	20
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
3.1	O problema de muitos corpos	22
3.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	23
3.1.2	Solução Variacional	24
3.1.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn	26
3.2	DFT - A Teoria do Funcional Densidade	27
3.2.1	O modelo de Thomas-Fermi	28
3.2.2	Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação	30
3.2.3	Pseudopotenciais	34
4	METODOLOGIA	37
4.1	Cálculos Realizados com a DFT	37
4.2	Procedimentos de Cálculos	40
4.2.1	Parâmetros e otimização estrutural	41
4.2.2	Cálculos Autoconsistentes	42
4.2.3	Cálculos Não-Autoconsistentes	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1	Estrutura de bandas	46
5.2	Densidade de Estados	47
5.3	Densidade de Carga	54
5.4	Função dielétrica	59
5.5	Índices de Refração e Extinção	63
6	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A	70
	APÊNDICE B	72
	APÊNDICE C	74
	APÊNDICE D	77
	APÊNDICE E	80

1 INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, os metais preciosos são admirados pela capacidade que têm de brilhar, ou seja, de refletir a luz. O ouro e a prata são os metais nobres mais importantes e conhecidos. Dentre os metais, o ouro é o mais maleável e mais dúctil, enquanto a prata é o melhor condutor de calor e de eletricidade (BRANCO, 2008). Além de simbolizar a riqueza, tais metais raramente são encontrados na natureza. A preciosidade e as excelentes propriedades ópticas destes metais, despertaram o interesse pela observação e estudo da reflexão da luz.

Em 1857, Michael Faraday observou a interação da luz com uma solução de partículas de ouro e percebeu que, mesmo o ouro tendo coloração amarela, uma solução dessas partículas apresentava tons de cor vermelha que variavam de acordo com o tamanho das partículas (CIALLA *et al.*, 2012). Em razão deste fato, iniciaram-se os estudos da interação da luz com estruturas baseadas em ouro, além de outros metais e ligas metálicas em diversas composições e configurações.

Após os trabalhos de Faraday, o escocês James Clerk Maxwell - professor, físico e matemático - entre os anos 1861 e 1862, unificou as teorias sobre os fenômenos elétricos e magnéticos da época e publicou quatro equações que sintetizavam o comportamento eletromagnético dos materiais. Juntamente com a lei da força de Lorentz, estas equações são a base para o entendimento do eletromagnetismo clássico e, conseqüentemente, da óptica clássica (MAXWELL, 2010, 1865). Nesta época, a estrutura nanoscópica da matéria ainda era desconhecida e acreditava-se que o desenvolvimento das equações de Maxwell era o marco final da mecânica clássica. Mesmo assim, as contribuições de Maxwell foram fundamentais para o avanço da tecnologia, pois possibilitaram o entendimento da interação entre a luz e os materiais, como as superfícies metálicas por exemplo.

Com o avanço da tecnologia, a demanda por pesquisas em nanociência cresceu, pois se mostrou necessário compreender o comportamento e as propriedades tanto de ligas metálicas quanto de nanopartículas (NPs) para o desenvolvimento de novos dispositivos. Tais dispositivos tem aplicações diversas, como na engenharia de materiais plasmônicos, sistemas optoeletrônicos, além de um papel fundamental em aplicações médicas, odontológicas e, por simbolizar o poder e a riqueza, são cobiçados em joalherias (PRANDINI; RIGNANESE; MARZARI, 2019). As ligas metálicas compostas

de metais nobres se destacam pela flexibilidade no controle de suas propriedades optoeletrônicas por meio do ajuste de sua estequiometria e organização estrutural, com a formação de NPs (LIU *et al.*, 2011).

A análise das propriedades elétricas e ópticas em materiais é fundamentada nos trabalhos de Faraday e Maxwell, cujas conclusões foram estendidas e incorporadas pela teoria quântica. As análises de ligas metálicas e NPs são realizadas em escala nanoscópica, onde os aspectos quânticos não podem ser desprezados. Genericamente, a interação da radiação com a matéria, embasada nos princípios básicos do eletromagnetismo de Maxwell, é analisada em escala quântica e propicia um entendimento amplo e significativo das propriedades ópticas desses sistemas.

Além dos estudos dos materiais puros, o uso de ligas metálicas compostas de elementos como ouro e prata, bem como de suas nanopartículas, se fundamenta na forte interação da luz com os "plasmons de superfície". Tais plasmons estão associados às ondas evanescentes que percorrem a superfície de um metal nobre quando este é excitado por radiação de um comprimento de onda específico. Essa interação origina coeficientes de extinção elevados e amplifica significativamente o campo elétrico próximo à superfície metálica, o que favorece a absorção óptica e, conseqüentemente, justifica a utilização desses metais plasmônicos em aplicações ópticas (GAO *et al.*, 2014).

Devido às suas propriedades diferenciadas, esses sistemas metálicos são amplamente utilizados em aplicações biomédicas, como agentes de contraste para a detecção de câncer e na terapia fototérmica (HUANG *et al.*, 2006; JAIN; EL-SAYED; EL-SAYED, 2007; RIOUX *et al.*, 2014); em sistemas fotovoltaicos, para a captação de energia solar (CHUANG *et al.*, 2014); em biosensores eletroquímicos, onde um dispositivo produz uma resposta que é traduzida pelo componente físico em um sinal óptico ou elétrico (PINGARRÓN; YANEZ-SEDENO; GONZÁLEZ-CORTÉS, 2008). Estudos recentes apontam que NPs compostas de ouro e prata podem auxiliar no combate e no tratamento da COVID-19 (ELKODOUS; EL-SAYYAD; ABDEL-DAIM, 2020). Suplementarmente, as ligas na forma de nanopartículas metálicas, podem ser aplicadas em diversos outros campos, tais quais catalisadores heterogêneos, dispositivos magnéticos e sistemas optoeletrônicos.

A descrição das propriedades desses sistemas tem sido aprimorada por simulações

e métodos computacionais. A análise destas propriedades possibilita a comparação com resultados obtidos em experimentos, proporcionando o desenvolvimento de estruturas mais eficientes e com um ajuste refinado de suas respostas plasmônicas de acordo com as necessidades tecnológicas (VERGA; SKYLARIS, 2018).

Assim, um estudo aprofundado das propriedades ópticas de estruturas formadas por ligas de ouro e prata se mostra bastante necessário e importante para compreender-se as características destes materiais. No entanto, o entendimento das propriedades de sistemas mais complexos, como é o caso das NPs, deve ser precedido pelo conhecimento dessas mesmas propriedades para as configurações estruturais mais simples que as ligas podem ter, ou seja, em sua configuração tridimensional (*bulk*) cristalina.

Dentre as propriedades que devem ser analisadas das estruturas *bulk*, destacamos a função dielétrica e a absorção óptica em função da concentração das ligas e da energia de radiação incidente.

Muitos trabalhos têm proposto modelos empíricos e semi-empíricos para extrapolar estas propriedades a partir das respostas dos materiais puro (GONG *et al.*, 2018; RIOUX *et al.*, 2014). Contudo, acreditamos que um estudo de primeiros princípios possa nos levar à conclusões mais robustas sobre as propriedades ópticas e de transporte das ligas na configuração *bulk*, que é o foco do presente trabalho. Infelizmente a extrapolação das propriedades de clusters atômicos e nanopartículas à fase *bulk* é um tanto complexa e um problema em aberto.

Com o intuito de otimizar a geometria das ligas de ouro e prata e obter suas propriedades optoeletrônicas, foram realizadas simulações usando a teoria do funcional de densidade (DFT, da sigla em inglês - *Density Functional Theory*) e observadas as configurações eletrônicas e as densidades de estados para determinadas concentrações das ligas, verificando como as propriedades são afetadas a partir de mudanças na estrutura e na composição da liga. Para a aplicação da DFT, utilizamos o pacote Quantum Espresso (QE) (GIANNOZZI *et al.*, 2009).

Desta forma, o presente trabalho propôs a otimização estrutural e a análise de propriedades optoeletrônicas para diferentes concentrações e organizações atômicas desses materiais. Foram analisadas, na configuração tridimensional, estruturas de quatro átomos, para as ligas com concentrações de 25% prata e 75% ouro, 50% prata e 50% ouro, 75% prata e 25% ouro, além das estruturas formadas por 100% ouro

e 100% prata. Após a otimização estrutural, foram obtidas, para cada concentração proposta, a estrutura de bandas, a densidade de estados, a função dielétrica, os índices de refração e extinção. Para a estrutura com 50% prata e 50%, calculamos também a birrefringência em função da direção de incidência da luz.

Na próxima seção, vamos expor alguns conceitos sobre ligas de ouro e prata. Em seguida, serão apresentados os fundamentos teóricos considerados relevantes para a compreensão deste trabalho. Posteriormente, apresentaremos a metodologia utilizada para a realização dos cálculos e obtenção dos resultados. Por fim, apresentaremos os resultados obtidos, as análises e conclusões do presente trabalho.

2 LIGAS DE PRATA E OURO - Ag_xAu_{1-x}

Com a evolução das pesquisas em escala nanométrica, houve um grande progresso no que concerne a cálculos precisos e eficientes das propriedades ópticas de nanopartículas metálicas. Atualmente, esses estudos têm sido estendidos além de partículas metálicas puras para bimetálicas (CHEN; JOHNSTON, 2007).

Conforme discutido anteriormente, materiais compostos puramente de ouro ou de prata são considerados excelentes materiais plasmônicos, isto é, possuem ótimas propriedades ópticas e eletrônicas. Tais propriedades ocorrem na região visível e ultravioleta do espectro eletromagnético, devido a uma queda característica na curva de refletividade nessas regiões (PRANDINI; RIGNANESE; MARZARI, 2019). No entanto, cada material tem uma ressonância plasmônica (frequência natural do plasmon) fixa e específica para uma determinada geometria. Essa característica limita possíveis aplicações para materiais *bulk* (RIOUX *et al.*, 2014).

Desta forma, a utilização de ligas formadas por ouro e prata pode ser uma solução para superar tais limitações, uma vez que o comprimento de onda da ressonância plasmônica pode ser ajustado quando se altera a composição da liga. Portanto, é possível arquitetar a composição da liga para que se obtenha propriedades específicas para determinadas aplicações. A variação da composição da liga metálica de metais nobres possibilita a sintonização de ressonâncias específicas de plasmons de superfície, através da manipulação da interação entre a radiação e a matéria. Assim, temos um aumento no espectro de frequências passíveis de ser utilizadas em dispositivos. Outra forma de se obter variação na ressonância de plasmons de superfície, consiste na realização de dopagem das ligas com outros metais de transição (GONG *et al.*, 2018).

O entendimento das características físicas das ligas para sua posterior utilização como dispositivos fotônicos, como é feito em nanopartículas por exemplo, é necessário para que se conheça algumas propriedades dos materiais que compõem a liga, além de sua composição e organização estrutural. Devido às diversas aplicações, as características dos metais puros (*Au* e *Ag*) são amplamente analisadas e as propriedades eletrônicas destes elementos são bastante conhecidas. No entanto, o comportamento das estruturas eletrônicas para ligas destes metais (mesmo na configuração *bulk*) ainda é um tema em aberto, principalmente com relação à função dielétrica, absorção óptica e índice de refração, as quais podem ser posteriormente comparadas aos resultados

experimentais.

Embora as propriedades de estruturas compostas puramente de *Ag* e *Au* sejam bastante conhecidas, existem diferentes métodos para se obter as propriedades ópticas de ligas metálicas formadas por *Ag* e *Au*. Um exemplo disso é a utilização de ajuste por meio de modelos analíticos que recorrem ao modelo de Drude-Lorentz (RIOUX *et al.*, 2014; SEHMI; LANGBEIN; MULJAROV, 2017). Além do mais, alguns estudos realizam interpolações entre os valores obtidos em primeiros princípios das funções dielétricas dos materiais puros para determinar as propriedades de ligas (MA *et al.*, 2020). Do ponto de vista do uso de técnicas de primeiros princípios, existem poucos trabalhos na literatura que as aplicam diretamente às ligas metálicas de ouro e prata, com abordagem específica às funções dielétricas (GONG *et al.*, 2018).

Dessa forma, neste trabalho utilizamos a DFT para analisar a relação entre as propriedades ópticas e eletrônicas destas ligas de ouro e prata, a fim de estudar suas estruturas cristalinas, bem como compreender possíveis particularidades para a resposta dielétrica em função de estequiometrias específicas da liga. Ademais, a utilização de um método *ab initio*¹ evita possíveis erros provenientes de ajustes experimentais ou de modelos analíticos simplistas e, conseqüentemente, tende a descrever o sistema de forma mais robusta.

¹Onde os resultados são obtidos a partir das informações dos átomos em si e da configuração atômica de cada estrutura, evitando-se o uso de ajustes experimentais, por exemplo.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 O problema de muitos corpos

O problema relacionado às propriedades físicas de um sistema microscópico onde se tem um grande número de partículas interagindo é conhecido como problema de muitos corpos (THOULESS, 2014). Em mecânica quântica, o problema de muitos corpos é comum e sua resolução não é trivial. A equação de Schrödinger, publicada em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger, descreve como o estado quântico de um sistema físico varia com o tempo (SCHRÖDINGER, 1926)

$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial\Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (1)$$

A solução exata da equação de Schrödinger fornece informações sobre o comportamento do elétron e explica os fenômenos inerentes à escala atômica. Além disso, a equação de Schrödinger descreve o estado quântico de um sistema particular e como ele evolui com o tempo, onde i é a unidade do número imaginário, a função de onda do sistema quântico é representada por $\Psi(\mathbf{r}, t)$ e H simboliza o operador Hamiltoniano. Se o operador Hamiltoniano é independente do tempo e o sistema é conservativo, podemos separar as dependências entre o tempo e a posição da função de onda e, desta forma, obter a equação de Schrödinger independente do tempo, como mostra a equação 2

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

em que E representa a energia dos autovalores associados ao operador Hamiltoniano atuando no autoestado estacionário $\psi(\mathbf{r})$. A dependência do tempo pode ser expressada pela adição de um fator fase dependente da energia do autoestado na função de onda estacionária (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018).

Em um sistema multiatômico, como por exemplo uma molécula ou um cristal, onde os núcleos α estão localizados na posição \mathbf{R}_α e um elétron i é colocado em \mathbf{r}_i , podemos escrever o Hamiltoniano² conforme a equação 3 (BASTARD *et al.*, 1988)

²Utilizando o sistema de unidades de Planck, com $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = \sqrt{\sigma}$, onde σ é a constante de estrutura fina.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (3)$$

onde os dois primeiros termos representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons e dos núcleos. O terceiro termo exprime a atração de Coulomb entre os elétrons e o núcleo, o quarto termo descreve a atração elétron-elétron e o último termo representa a atração núcleo-núcleo. A massa do núcleo α é descrita por M_α e seu número atômico é simbolizado por Z_α .

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

De maneira geral, nos átomos, a massa do elétron é muito menor que a massa do núcleo. Por consequência, a velocidade dos elétrons é maior que a velocidade dos núcleos em ordens de magnitude, de modo que os movimentos nuclear e eletrônico podem ser separados em escalas de tempo distintas. Assim, a solução da equação de Schrödinger para sistemas multiatômicos pode ser simplificada através da chamada aproximação de Born-Oppenheimer, onde o núcleo de cada átomo na rede cristalina é tratado como sendo estático durante o movimento dos elétrons.

Com essa aproximação, a energia cinética do núcleo é nula e, conseqüentemente, a repulsão nuclear é constante. Tal fato possibilita a criação de um Hamiltoniano eletrônico, descrito pela equação 4

$$H_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4)$$

Desta forma, a solução da equação de Schrödinger independente do tempo com o Hamiltoniano eletrônico resultante é uma função de onda eletrônica caracterizada por ψ_{elec} , que está associada à energia eletrônica E_{elec} e à energia de repulsão internuclear. A soma destas duas energias resulta na energia total

$$E_{total} = E_{elec} + \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_\beta \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (5)$$

O Hamiltoniano de muitos elétrons da equação 4 ainda representa um problema bastante complexo de se resolver, dado o termo de interação de Coulomb, que impõe

severas barreiras à solução da equação diferencial determinada pela equação de Schrödinger. Nesse sentido, a obtenção da solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um dado sistema pode ser feita por meio do princípio variacional do cálculo.

3.1.2 Solução Variacional

De acordo com o princípio variacional, a energia obtida para uma solução aproximada ou para uma função de onda de teste ϕ , que seja a princípio diferente da função de onda exata do estado fundamental ψ_0 , terá uma energia resultante maior do que a energia do estado fundamental. Isso ocorre pelo fato de considerarmos a solução exata como um extremo do problema³.

Todas as possíveis soluções ψ_n da equação de Schrödinger formam uma base ortogonal, podendo ser normalizadas e formar uma base completa. Assim, qualquer função de onda de teste ϕ pode ser expandida em termos de um conjunto ψ_n , conforme (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018)

$$\phi = \sum_n C_n \psi_n, \quad (6)$$

onde C_n são os coeficientes da combinação linear.

Como o princípio variacional afirma que a energia obtida com ϕ é maior que a do estado fundamental E_0 associado ao estado fundamental da função de onda ψ_0 , então o valor esperado da energia do estado de teste será

$$E = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (7)$$

Assim, usando a definição de ϕ em termos dos autoestados do Hamiltoniano

$$E = \sum_{m,n} \frac{C_m^* C_n \langle \psi_m | H | \psi_n \rangle}{C_m^* C_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle}. \quad (8)$$

Dada a ortogonalidade dos autoestados, apenas uma das somas é mantida. Podemos considerar que os autoestados estão, a partir do estado fundamental, organizados

³O termo extremo tem conotação de taxa de variação nula em relação à parametrização feita na equação para obtermos a solução variacional do problema. Em Física, em geral, esse extremo é um mínimo.

de acordo com suas autoenergias. Assim, podemos fatorar o primeiro termo da soma sem perda de generalidade, onde teremos

$$E = E_0 + \sum_{n \geq 1} \frac{|C_n^2| E_n}{|C_n^2|} \geq E_0. \quad (9)$$

Portanto, a busca pela solução da equação de Schrödinger pode ser realizada pelo método variacional, onde uma função de onda de teste é variada a fim de se obter a densidade eletrônica para o estado fundamental. Dentro dos erros do processo variacional, a solução exata do estado fundamental é dada pela função de onda de teste que minimiza a energia total do sistema.

Neste instante, o problema passa a ser qual o funcional da energia deve ser minimizado para a obtenção do estado fundamental do sistema sob análise. Adicionalmente, o processo variacional deve considerar as características do sistema. Uma vez que estamos tratando de um Hamiltoniano eletrônico, as funções de onda obtidas pela solução devem respeitar o princípio de Exclusão de Pauli, de modo que a função de onda total seja antisimétrica à troca de partículas (PARR; YANG, 1995).

Uma das principais aproximações que podem ser utilizadas para simplificar a solução do problema de muitos corpos descrito anteriormente é a aproximação de Hartree. De modo geral, nessa aproximação o problema de muitos elétrons interagentes é substituído pela solução iterativa de um elétron sujeito a um potencial médio determinado pela interação desse elétron com a rede cristalina e com os demais elétrons na estrutura. Contudo, não temos acesso a esse potencial médio de modo que outras técnicas de aproximação devem ser levadas em consideração.

Uma dessas técnicas é a aproximação de Hartree-Fock (ADACHI; MUKOYAMA; KAWAI, 2006). Nesse método a energia total do sistema é um funcional da função de onda de n elétrons que respeita o determinante de Slater⁴. Esse funcional é parametrizado por funções de onda ortonormais utilizadas para determinar os valores esperados da energia cinética e energia potencial e, conseqüentemente, da energia total do sistema descrito pelo Hamiltoniano H . Devemos notar que, na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda de n elétrons se torna extremamente complicada com o aumento do número n de elétrons no sistema. Para exemplificar, podemos observar a quantidade de termos presentes na função de onda determinados pelo determinante

⁴e conseqüentemente a assimetria da densidade eletrônica à troca de partículas

de Slater, que cresce com o fator $n!$.

3.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Com a utilização dos teoremas de Hohenberg-Kohn, o problema variacional muda de ênfase, onde passamos a olhar o sistema sob análise na perspectiva da densidade eletrônica ao invés de resolver as equações de Schrödinger para as funções de onda de muitos elétrons. Assim, os teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964; MARTIN; ORTIZ, 1997) reduzem a complexidade do problema.

- **Teorema I:** para qualquer sistema de partículas interagentes na presença de um potencial externo $V(\mathbf{r})$, o potencial externo $V(\mathbf{r})$ pode ser determinado de forma única, exceto por uma constante, pela densidade de partículas do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$.

Corolário I: Uma vez que o hamiltoniano é completamente determinado, exceto por uma variação rígida na energia, a função de onda de muitos corpos para todo os estados, fundamental e excitados, é determinada. Logo, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas se conhecemos a densidade do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$.

- **Teorema II:** Um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\mathbf{r})$ pode ser definido, válido para qualquer potencial externo $V(\mathbf{r})$. Para um potencial particular $V(\mathbf{r})$, a energia exata do estado fundamental do sistema é um mínimo global desse funcional e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza esse funcional é a densidade exata do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$.

Corolário II: O funcional $E[n]$ é suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental. Em geral, os estados excitados do sistema devem ser obtidos de outra forma.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn demonstram a existência de um funcional universal para a energia total que depende da densidade eletrônica e respeita o princípio variacional. Isto é, somente a densidade eletrônica fundamental do sistema deve ser suficiente para minimizar a energia total. Os teoremas de Hohenberg-Kohn mostram a possibilidade de descrever o Hamiltoniano de um sistema eletrônico com uma função universal de densidade eletrônica, porém, os teoremas não fornecem a forma deste funcional. Assim, temos o nascimento da teoria do funcional de densidade - *DFT* (da sigla em inglês, *Density Functional Theory*).

3.2 DFT - A Teoria do Funcional Densidade

A análise teórica da estrutura de bandas e da densidade de estados de um sólido fornece informações relevantes para que se compreenda a interação dos elétrons com a rede cristalina em função da composição deste sólido. Tal análise permite a obtenção e manipulação das propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais em questão.

No entanto, conforme discutido previamente, necessitamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para realizarmos esta análise, sendo que esta equação é resolvida de forma analítica somente para problemas simples. Para obter uma aproximação da solução da equação de Schrödinger independente do tempo para problemas de muitos corpos, cujo o resultado pode ser usado para soluções tecnológicas, a DFT é uma das principais ferramentas utilizadas porque equaliza precisão nos resultados e moderação na utilização de recursos computacionais. A DFT tem sido utilizada e aprimorada há mais de 50 anos, onde sua sofisticação é interessante para um vasto campo de aplicações em Física da Matéria Condensada (VERGA; SKYLARIS, 2018).

O processo de análise teórica envolve cálculos maciços e, por esta razão, a solução viável para a realização dos cálculos numéricos se dá por meio da utilização de recursos computacionais. Como há um grande número de elétrons interagentes, a resolução da Equação de Schrödinger para o Hamiltoniano de muitos corpos é complicada, dado o grande número de coordenadas envolvidas. A resolução deste problema possui um custo elevado e não é viável para ser realizada em sistemas reais. Desta forma, cientistas têm se desafiado a desenvolver teorias e aproximações que permitissem a obtenção de resultados reais e com custo computacional relativamente baixo.

Atualmente, a DFT tem sido amplamente utilizada em sistemas sólidos, tridimensionais, nanoestruturados e com diferentes graus de localização eletrônica. A DFT permite obter informações sobre a energia de ionização e analisar a estrutura eletrônica em sistemas de muitos corpos. A partir dos resultados teóricos, podemos desenvolver modelos para obter as propriedades de materiais que podem ser aplicados na construção de dispositivos. Em essência, esse é um problema quântico, fundamentado em cálculos de primeiros princípios para a obtenção de uma boa aproximação da solução da equação de Schrödinger (ESCHRIG, 1996).

A DFT representa um marco para a resolução de problemas complicados em Física

e Química. Conforme apresentado, a ideia básica desta teoria consiste em substituir funções de onda de muitos elétrons $\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ e associados à Equação de Schrödinger, por uma descrição mais simples (ainda assim geral), em que possamos usar a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ para a minimização do funcional de energia, determinando a autofunção e energia do estado fundamental do sistema.

3.2.1 O modelo de Thomas-Fermi

Os trabalhos de Thomas e Fermi, iniciados em 1927 - complementados por March em 1975 - marcam o início da história da teoria do funcional da densidade. Em tese, estes autores fizeram considerações estatísticas que puderam ser utilizadas como aproximações para a distribuição de elétrons em torno de um átomo. A premissa inicial de Thomas foi relacionada à distribuição uniforme dos elétrons, associada ao seu movimento no espaço. Nesse sentido, a carga nuclear deveria determinar, juntamente com a distribuição eletrônica, um potencial efetivo no espaço (GROSS; KOHN, 1990).

Uma demonstração do modelo de Thomas-Fermi consiste no fato de dividir o espaço em células cúbicas de tamanho l e volume $\delta V = l^3$, cada uma com um número fixo de elétrons δN . Desta forma, assumimos que, em cada célula, os elétrons atuam como fermions independentes à temperatura de $0K$, com células independentes umas das outras. Podemos agora utilizar a energia quantizada de uma partícula independente sujeita a um poço de potencial cúbico tridimensional infinito

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2, \quad (10)$$

onde $(n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$ determinam os números quânticos para cada direção no espaço. A segunda igualdade da equação 10 define um “raio” R no espaço dos números quânticos. Para números quânticos altos, ou seja, para valores grandes de R , a energia se distribui praticamente de modo contínuo e o número de níveis de energia distintos com baixas energias E pode ser aproximado pelo volume de um oitavo de uma esfera de raio R nesse espaço de números de onda (n_x, n_y, n_z) . Assim, a quantidade de estados permitidos, em função da energia, será

$$\gamma(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 E^2}{h} \right). \quad (11)$$

A taxa de variação do número de níveis com energia entre E e $E + \delta E$ define, em uma primeira aproximação, a densidade de estados, que é dada por

$$\begin{aligned} g(E)\delta E &= \gamma(E + \delta E) - \gamma(E) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \delta E. \end{aligned} \quad (12)$$

A energia de cada célula cúbica é, portanto, dada pela densidade de estados ponderada pela ocupação desses estados eletrônicos. A ocupação é determinada pela distribuição estatística de Fermi-Dirac que, para zero absoluto (0 K), é uma função degrau com a transição ocorrendo na chamada energia de Fermi (E_F)

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - E_F)}}, \quad (13)$$

em que $\beta = (kT)^{-1}$, sendo k a constante de Boltzmann.

Assim, a energia será

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int E f(E) g(E) dE \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \int_{E_F}^0 E^{\frac{3}{2}} dE \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 E_F^{\frac{5}{2}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Na equação 14, o fator 2 na primeira igualdade aparece devido à possibilidade de dois elétrons ocuparem um mesmo estado, dada a degenerescência de spin. A energia de Fermi está relacionada com o número de elétrons ΔN na célula, conseqüentemente a energia máxima determinada pela ocupação. Usando mais uma vez a densidade de estados e a distribuição de Fermi-Dirac temos que

$$\begin{aligned} \Delta N &= 2 \int f(E) g(E) dE \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 E_F^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Substituindo a equação 15 na 14, temos

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \cdot E_F \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Desta forma, a equação 16 relaciona a energia cinética e a densidade eletrônica $n = \frac{\Delta N}{l^3} = \frac{\Delta N}{\Delta E}$ para cada célula cúbica no espaço. Assim, podemos ter diferentes n para diferentes tipos de células. Para obtermos a energia cinética total, devemos somar a contribuição de todas células

$$T_{TF} \cong \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (17)$$

onde o limite $\Delta V \rightarrow 0$, com $n(\mathbf{r}) = \Delta N/\Delta V$ finita foi utilizado. Assim, temos o funcional de energia cinética de Thomas-Fermi como sendo um funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e não da função de onda.

Assim, encontramos a primeira ideia moderna da DFT, o “*Local Density Approximation*” (LDA). O LDA representa uma aproximação em que as propriedades eletrônicas são determinadas por funcionais das densidades locais (células cúbicas no desenvolvimento mostrado anteriormente) dos elétrons aplicando relações apropriadas para um sistema eletrônico homogêneo. A solução da equação de Schrödinger se dá pela minimização variacional desse funcional.

3.2.2 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

Para resolver a equação de Schrödinger analiticamente, existem diversas opções. A utilização de métodos numéricos deve ser aplicada devido à complexidade das equações diferenciais acopladas envolvidas no processo. Por isto, o uso direto da discretização dos operadores diferenciais para um sistema físico com vários graus de liberdade aumenta exponencialmente o tamanho do sistema de equações.

Conforme mencionado na Seção 3.1, Hohenberg e Kohn demonstraram que, para um material, existe um funcional da densidade eletrônica $F(n)$, tal qual a energia do estado fundamental associada a um potencial externo V pode ser obtida quando a energia é mínima, conforme a equação 18.

$$E[n] = F[n] + \int V(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (18)$$

Assim, temos a DFT que é uma teoria dependente de um funcional para a densidade de carga do sistema e com a função da densidade eletrônica para sistemas $F[n]$ aproximada. Para a realização desta aproximação, existem duas opções: DFT com

orbitais livres e DFT com método de Kohn-Sham (VERGA; SKYLARIS, 2018).

No caso do método do orbital livre, a função $F[n]$ é substituída por um funcional explícito de n . Normalmente, os funcionais mais simples a serem utilizados são os funcionais de Thomas-Fermi que foram exemplificados anteriormente. De maneira geral, esta opção é mais complicada de ser implementada porque necessita-se obter uma boa precisão física e a energia cinética não local deve ser aplicada.

No método Kohn-Sham, foco do presente trabalho, realiza-se uma aproximação por meio da decomposição dos termos do funcional em termos de contribuições específicas, como mostra a equação 19

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (19)$$

onde $T[n(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética de N elétrons não interagentes (sendo $= \sum_{i=1}^N |\nabla\Psi_i|^2$ a densidade de probabilidade), $\frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ é a contribuição Hartree devido a interação entre os vários corpos do sistema, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é o funcional de correlação e troca e $\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ o potencial externo.

O método Hartree-Fock obtém a energia a partir da estrutura eletrônica de uma molécula. Este método considera que os elétrons não se movimentam em campos elétricos médios, mas considera, por meio de um funcional aproximado, que os movimentos dos elétrons estão correlacionados entre si. Assim, o método de Hartree-Fock fornece uma aproximação da energia real, diferenciando-se do método Kohn-Sham, que utiliza o funcional exato. Desta forma, a qualidade da solução do sistema depende das trocas realizadas pelo potencial para a obtenção da aproximação da energia.

A função $E_{xc}[n]$ determina o tipo de funcional de correlação e troca utilizado para a solução, podendo ser de vários tipos, onde os mais comuns são tipo LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized-Gradient Approximation*). Os funcionais do tipo LDA dependem exclusivamente do valor da densidade eletrônica em cada ponto do espaço, conforme mostra a equação 20

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \cdot E_{XC}(n) d(\mathbf{r}), \quad (20)$$

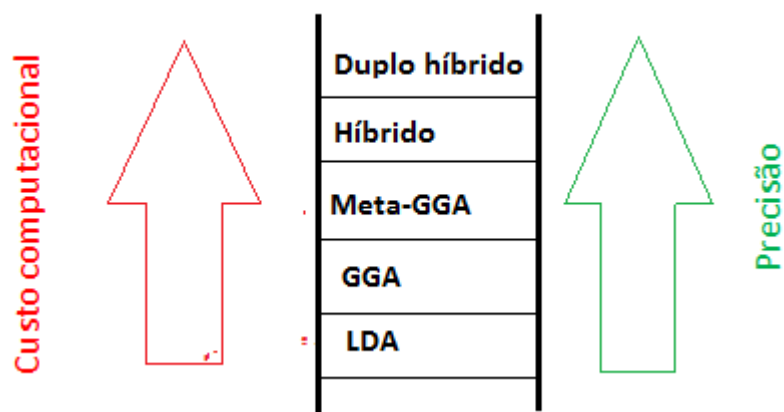
onde $E_{XC}(n)$ é a correlação e troca de energia por partícula de um certo gás homogêneo de densidade n , conforme a equação 17.

O GGA é considerado melhor se comparado ao LDA, pois inclui a primeira derivada da densidade eletrônica em seus cálculos, o que permite aplicar a expansão da série de Taylor, assim como mostra a equação 21.

$$E_{XC}^{GGA}[n_c, n'_c] = \int f(n_c^\uparrow, n_c^\downarrow, \nabla n_c^\uparrow, \nabla n_c^\downarrow) d\mathbf{r}. \quad (21)$$

Tanto o LDA quanto o GGA incluem, em seu formalismo, a polarização do spin e levam em conta os aspectos magnéticos não colineares (KOHN; SHAM, 1965) induzidos por efeitos relativísticos (rotação e interações em órbita) (CORSO; CONTE, 2005) ou por interações magnéticas complexas (por exemplo, na presença de perturbações). Ademais, existem diversos tipos de funcionais, os quais possuem correções que, em tese, podem levar à uma melhor descrição da estrutura eletrônica do sistema. No entanto, o custo computacional destes outros funcionais é maior. Um exemplo destes funcionais é o meta GGA, que pode ser obtido com a adição da segunda derivada na expansão em série de Taylor (PERDEW; SCHMIDT, 2001).

Figura 1 – Representação da escada de Jacob (PERDEW; SCHMIDT, 2001) do funcional de densidade.



Fonte: Do autor.

A figura 1 mostra diversas classes de funcionais de troca e correlação existentes (PERDEW; SCHMIDT, 2001), onde cada degrau ascendente fornece uma classe de funcional de correlação e troca com maior custo computacional, complexidade e, geralmente, precisão. A escolha dos degraus adequados às aplicações está associada à precisão requerida nos resultados e aos recursos computacionais disponíveis.

Uma vez escolhido um funcional da densidade eletrônica $E[n]$, considerando que o

teorema de Hohenberg-Khon garante que a minimização desse funcional determina densidade $n(\mathbf{r})$ associada ao estado fundamental do sistema, podemos determinar a densidade eletrônica como

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0. \quad (22)$$

Usando o funcional da equação 19, temos

$$\frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0. \quad (23)$$

Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) observaram que a equação 23 tem exatamente a mesma forma de uma equação obtida ao tratarmos um sistema de partículas não interagentes se movendo em um potencial externo $V_{KS}(\mathbf{r})$, onde

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (24)$$

Assim, o estado fundamental com densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$ para esse sistema de partículas não interagente é dado por um grupo de equações de Schrödinger de um elétron, na forma

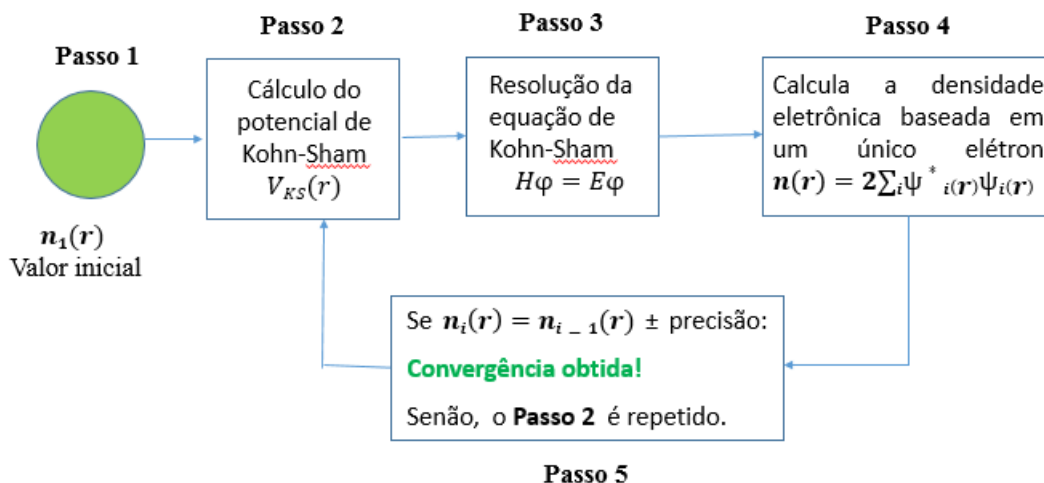
$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r}), \quad (25)$$

na qual temos as chamadas equações de Kohn-Sham.

Assim, utilizando o formalismo de Kohn-Sham, obtemos um sistema de funções de ondas não-interagentes associadas com uma densidade eletrônica. Com exceção do termo de correlação e troca, a energia funcional inteira tem uma dependência direta da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Com um sistema que respeita o princípio variacional, podemos buscar um conjunto ideal de funções de onda para minimizar a energia total. Este procedimento é realizado por meio do cálculo autoconsistente. A densidade $n(\mathbf{r})$ é determinada pela solução das equações de Kohn-Sham para o potencial determinado pela densidade eletrônica (ver figura 2).

Se uma boa aproximação para o funcional de correlação e troca for utilizada, o resultado obtido deve ser a densidade de carga do estado fundamental e a energia do sistema. A partir disso, conseguimos realizar o estudo das propriedades do estado

Figura 2 – Esquema da sequência de passos realizado no cálculo autoconsistente, utilizado o método de KS.



Fonte: Do autor.

fundamental de um determinado sistema.

3.2.3 Pseudopotenciais

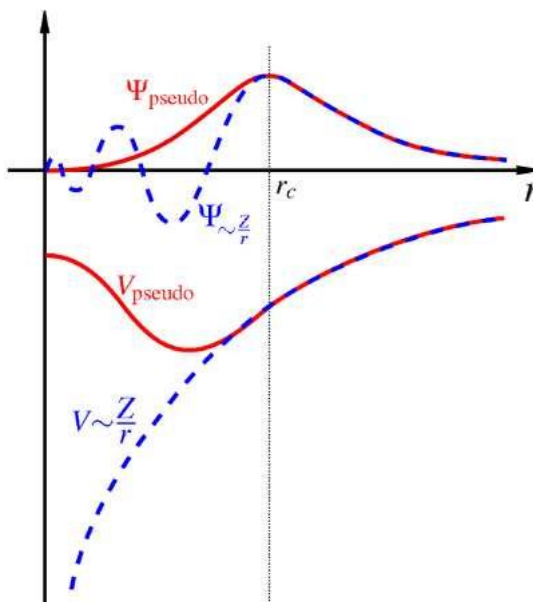
Os cálculos de primeiros princípios em estruturas cristalinas realizados pelo *Quantum Espresso* são, de modo geral, realizados pela expansão das funções de onda na base de ondas planas. Para construir o número de funções bases que serão tratadas, consideramos que os elétrons que estão mais próximos ao núcleo estão fixados. Como o potencial de Coulomb destes elétrons é divergente, devemos realizar a substituição do mesmo por uma expressão mais suave (SETTEN *et al.*, 2018).

Como os elétrons que estão fortemente ligados ao núcleo de um átomo não participam efetivamente das interações atômicas, pseudopotenciais são utilizados para a obtenção de funções de onda mais suaves. Desta forma, para efeito dos cálculos, apenas os elétrons da camada de valência são significativos.

Fundamentalmente, o pseudopotencial é um potencial efetivo construído para substituir o potencial atômico dada a contribuição de todos os elétrons, onde os estados dos núcleos são desprezados e os elétrons da camada de valência são descritos por um pseudopotencial cujas funções de onda possuem menos nós. A figura 3 esboça uma função de onda obtida para um pseudopotencial Ψ_{pseudo} que possui menos nós que

a função de onda real. A região que delimita o núcleo definida pelo raio de corte r_c .

Figura 3 – Comparação entre a função de onda potencial real e a pseudofunção de onda.



Fonte: (MATOS, 2009).

Por conseguinte, a utilização de menos nós significativos na função de onda, possibilitado pelo pseudopotencial que suaviza o potencial elétron-íon, permite que se utilize um número menor de ondas planas na expansão que é feita para os orbitais de Kohn-Sham. Mesmo que apenas os elétrons da camada de valência sejam tratados explicitamente, todos os elétrons devem ter sua contribuição igualmente ponderada para o resultado final. A importância de se usar o valor otimizado para amplitude consiste na necessidade de suavizar as curvas de resultados, otimizando-se, conseqüentemente, o tempo para se obter a convergência nos resultados da energia total do sistema.

Não menos importante, é necessário obter um resultado que reproduza as características reais do sistema. Assim, obter o valor otimizado de energia de corte das funções de ondas planas⁵ significa trabalhar com um conjunto de base menor, além de reduzir o número de elétrons em estudo e, ainda assim, incluir o estudo dos efeitos relativísticos do sistema.

Existem alguns tipos diferentes de pseudopotenciais, caracterizados principalmente pelo raio de corte, r_c (ver figura 3). Os pseudopotenciais do tipo *norm-conserving* foram

⁵A energia de corte das ondas planas determina a quantidade de funções utilizadas na combinação linear utilizada para a solução da equação diferencial.

os primeiros a obter sucesso quando aplicados em um caminho totalmente *ab initio* (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979).

Os pseudopotenciais *ultrasoft* (VANDERBILT, 1990) foram introduzidos para diminuir o número de funções de onda nas expansões para os cálculos da DFT e por isso ainda são bastante utilizados. Os PP do tipo *optimized norm-conserving Vanderbilt*, utilizados no presente trabalho, foram otimizados recentemente por Hamann (HAMANN, 2013) com base no trabalho de Vanderbilt, o que possibilita uma grande redução na energia de corte, da ordem dos *ultrasofts*. Os PP *norm-conserving* possuem um formalismo muito mais simples para a implementação do que os *ultrasofts* ou *PAW*.

4 METODOLOGIA

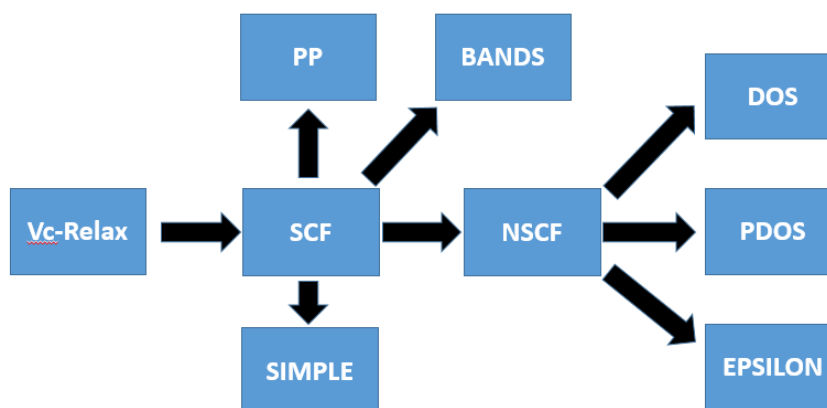
4.1 Cálculos Realizados com a DFT

Como podemos notar nas seções anteriores, uma boa aproximação para a solução da equação de Schrödinger para materiais pode ser obtida numericamente usando a DFT. No entanto, mesmo simplificando bastante a solução do problema, ainda temos uma rota complexa a ser seguida. De modo geral, o uso da DFT é tão importante para a ciência que existem diversos grupos empenhados na implementação dessa técnica, gerando diferentes implementações computacionais tanto pagas quanto livres.

Dentre as principais implementações, destacamos o Quantum Espresso (QE)(GIANNOZZI *et al.*, 2009),, como uma plataforma gratuita, com uma comunidade de desenvolvedores e utilizadores muito ativa, o que garante um software robusto e com diversos tipos de cálculos que podem ser realizados a partir da solução das equações de KS e da obtenção do estado fundamental.

No pacote QE, é possível realizar diversos tipos de cálculos para a análise de propriedades optoeletrônicas de materiais. A figura 4 ilustra os cálculos que foram utilizados no presente trabalho e a sequência na qual eles devem ser realizados.

Figura 4 – Esquema de cálculos que podem ser feitos no QE e a sequência em que devem ser realizados. O cálculo "*VC-RELAX*" obtém a estrutura relaxada; o "*SCF*" é o cálculo autoconsistente e o "*NSCF*" é o cálculo não-autoconsistente; todos os outros são cálculos posteriores, onde o "*BANDS*" gera a estrutura de bandas, o "*DOS e PDOS*" fornecem a densidade de estados total e parcial respectivamente, o "*EPSILON e SIMPLE*" produzem informações sobre a função dielétrica e o "*PP*" concede informações sobre a carga da estrutura.



Fonte: Do autor.

O cálculo autoconsistente (*Self-consistent field*) (SCF) é a abordagem iterativa realizada para se alcançar a autoconsistência nos resultados da solução das equações de KS. Por meio de técnicas de diagonalização iterativa, utilizando o método do pseudopotencial e de ondas planas (GIANNOZZI; ANGELIS; CAR, 2004), obtemos o estado fundamental do sistema, bem como a energia total. No QE, o SCF é implementado pelo software *pw.x*.

Para realizar o SCF, é possível utilizar pseudopotenciais do tipo *norm-conserving* (NC) e *ultrasoft* (US). No caso de pseudopotenciais do tipo US, as funções de onda do sistema eletrônico normalmente são mais suaves, onde necessita-se adicionar contribuições ao quadrado do módulo da função de onda para recuperar as densidades reais de carga física. Por esta razão, a densidade de carga tem variações espaciais mais finas em torno dos núcleos e, conseqüentemente, requer uma energia de corte maior para a densidade de carga, para sua expansão em ondas planas, em relação a pseudopotenciais do tipo NC. Normalmente, para pseudopotenciais NC-PP a energia de corte para a densidade de carga deve ter um valor de 4 vezes maior que para a energia de corte das funções de onda planas, enquanto que para um *ultrasoft* pode chegar a 12 vezes a energia de corte para as funções de onda planas (LAASONEN *et al.*, 1993; GIANNOZZI; ANGELIS; CAR, 2004).

Com o foco na obtenção de propriedades de estrutura cristalinas e periódicas, a diagonalização numérica do Hamiltoniano de KS é feita usando as características do material no espaço recíproco, que se estendem pela primeira zona de Brillouin (BZ). Para a obtenção da amostragem da BZ, pode-se utilizar pontos K , que preservem operações de simetria característica da estrutura cristalina (MONKHORST; PACK, 1976). Estes pontos K podem ser informados como parâmetros de entrada ou calculados automaticamente a partir de uma grade uniforme. Em uma situação mais simples, quando apenas o ponto $K = 0$ é utilizado, há a vantagem da utilização do caráter real dos orbitais KS, onde armazena-se apenas metade dos componentes de Fourier.

Para metais, a ocupação dos orbitais atômicos tem papel fundamental na complexidade da solução das equações do sistema, diferentemente do que ocorre com isolantes para os quais o nível de Fermi encontra-se no gap do material. Para facilitar a solução do problema, as integrações na BZ em sistemas metálicos podem ser realizadas por diversas técnicas de difusão-difusão, como Fermi Dirac, Gaussian, Methfessel – Paxton

(METHFESSEL; PAXTON, 1989) e Marzari de Vanderbilt (MARZARI *et al.*, 1999), onde uma temperatura (smearing) eletrônica é adicionada ao sistema (BLÖCHL; JEPSEN; ANDERSEN, 1994).

As otimizações estruturais são realizadas por meio do algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb – Shanno (BILLETER; CURIONI; ANDREONI, 2003; BILLETER; TURNER; THIEL, 2000; FLETCHER, 1987).

A figura 2 esquematiza o processo iterativo executado com o SCF. O algoritmo utilizado no SCF é a base para processamentos posteriores *post-processing* que permitem análises mais complexas do material em estudo. A obtenção de novos processamentos está atrelada ao formalismo matemático presente nos PPs utilizados. Se for de interesse do pesquisador, o algoritmo permite que a norma SCF seja modificada de forma para incluir variáveis adicionais no erro estimado no cálculo da autoconsistência.

Com a obtenção da densidade de carga convergida na execução do cálculo autoconsistente, o hamiltoniano das equações de KS pode ser construído e, conseqüentemente, um novo cálculo pode ser realizado. A diagonalização desse Hamiltoniano gera os autovalores ao longo do caminho K atribuído no espaço recíproco ou possibilita o cálculo da densidade de estados em uma malha K uniforme mais densa. Desta forma, a densidade de carga não é atualizada como ocorre no SCF. Logo, este cálculo é denominado não-autoconsistente (NSCF) sendo, conseqüentemente muito mais rápido.

Note que o cálculo NSCF deve ser realizado após o SCF, pois este último tem como objetivo minimizar a densidade funcional da carga até um limite predeterminado na diferença de energia entre duas etapas consecutivas e alcançar a convergência da rede de pontos K . Com a execução do SCF, garantimos a obtenção do estado mínimo de energia KS que normalmente é semelhante ao estado fundamental do sistema. Desta maneira, o NSCF deve ser realizado posteriormente ao SCF para uma rede mais densa no espaço recíproco.

À vista disso, temos suporte para realizar os cálculos posteriores que geram informações sobre a estrutura de bandas, a densidade de estados, as propriedades ópticas e a carga.

4.2 Procedimentos de Cálculos

O presente trabalho foi realizado no Laboratório em Desenvolvimento de Física Teórica (LDFT) sob supervisão do Prof. Dr. Anibal Thiago Bezerra em parceria com o *Department of Physics* da *University of Richmond - School of Arts & Sciences* sob supervisão da Profa. Dra. Mariama Rebello de Sousa Dias.

O LDFT, localizado na Universidade Federal de Alfenas, conta com um servidor com 20 núcleos e Linux Debian 64-bits. O laboratório de *Richmond* possui 32 nós com 15 núcleos Linux CentOS 64-bits cada. Além disso, os dois laboratórios dispõem de ferramentas matemáticas atualizadas necessárias para dar suporte e garantir a eficiência dos trabalhos realizados. Dentre estas ferramentas, destacamos compiladores Fortran e Python3, que foram as mais utilizadas.

Para realizar a DFT, inicialmente utilizamos a versão 6.2.1 do programa de computador *Quantum Espresso* (GIANNOZZI *et al.*, 2009). Posteriormente, migramos para a versão 6.5 do QE para que pudéssemos usufruir do cálculo *simple.x*, pois este recurso ainda está em desenvolvimento e é exclusivo desta versão.

Para o funcional de troca e correlação, utilizamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA, ou *Generalized Gradient Approximation*) com o esquema PBE. Os pseudopotenciais utilizados foram do tipo *Norm Conserving Scalar-Relativistic* (NCSR) (SETTEN *et al.*, 2018). Desta forma, obtivemos uma boa relação entre eficiência computacional e tempo de convergência no cálculo da energia total do sistema.

Todos procedimentos foram realizados para todas as cinco estequiometrias diferentes possíveis para 4 átomos que estão descritas Tabela 1:

Tabela 1 – Concentrações possíveis para as células unitárias de 4 átomos de Ag e Au

Estrutura	[Ag]	[Au]	# átomos
<i>Ag</i>	100%	0%	4
<i>Ag_{0.75}Au_{0.25}</i>	75%	25%	4
<i>Ag_{0.50}Au_{0.50}</i>	50%	50%	4
<i>Ag_{0.25}Au_{0.75}</i>	25%	75%	4
<i>Au</i>	0%	100%	4

Fonte: Do autor.

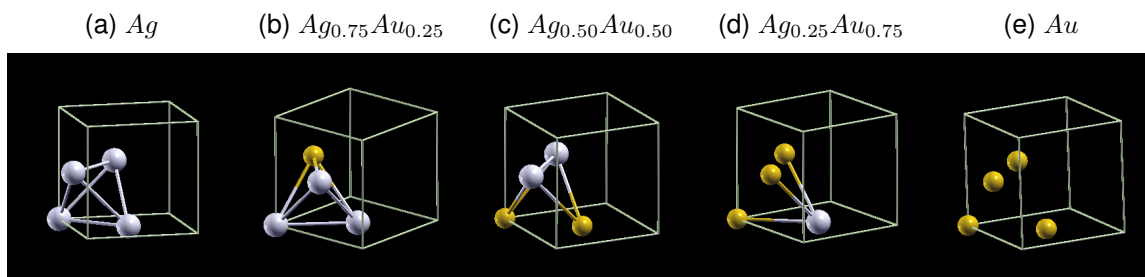
4.2.1 Parâmetros e otimização estrutural

Inicialmente, definimos alguns parâmetros de convergência cujos resultados estão no Apêndice A desse trabalho. Conforme instrui o QE, fizemos o *SCF* sucessivas vezes tanto para um átomo de *Ag* quanto para um átomo de *Au* a fim de se obter o valor otimizado da energia cinética de corte para as funções de onda (parâmetro *Ecutwfc* no QE), que forneça um valor de energia total convergido. Com base nos resultados obtidos, observamos que $E_{cutwfc} = 150 \text{ Ry}$ é o valor otimizado que gera resultados convergidos para o *SCF*. Como estamos lidando com pseudopotenciais do tipo NC, a energia de corte da densidade de carga e potencial (parâmetro *Ecutrho* no QE) deve ser 4 vezes maior que *Ecutwfc* de acordo com a documentação do QE, todavia os cálculos também foram realizados para valores mais altos e concluímos que $E_{cutrho} = 600 \text{ Ry}$ foi o melhor valor a ser usado.

Posteriormente, calculamos a energia total para diferentes densidades de pontos *K* e escolhemos $K = 12$ (ver apêndice A). É importante frisar que os valores fixados para um único átomo podem ser utilizados para células primitivas 4 átomos sem perda de precisão nos resultados. Além disso, a utilização de valores maiores dos que os fixados para qualquer um desses parâmetros podem nos levar a resultados ainda mais precisos. No entanto, um aumento expressivo nestes valores - principalmente no valor de *K* - eleva consideravelmente o custo computacional das simulações, o que pode inviabilizar tal implementação.

Após a definição dos parâmetros de convergência, iniciamos os cálculos primários da DFT e, por meio do *VC-RELAX*, obtivemos a estrutura relaxada de cada célula unitária. Para tanto, a precisão da energia calculada foi 10^{-5} Ry controlada pela variável (*etot - conv - thr*) e a variação de convergência nas forças para minimização iônica foi $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ry/\AA}$ controlada através da variável (*forc - conv - thr*). Desta forma, conseguimos a estrutura relaxada para cada célula unitária, ou seja, a disposição dos átomos que minimiza a energia. A figura 5 mostra as cinco configurações obtidas após a relaxação. Note que a característica de estrutura do tipo cúbica de face centrada, típica de estruturas de ouro e prata, se manteve após a relaxação estrutural.

Figura 5 – (a-e) Disposição dos átomos obtida para cada estrutura após o cálculo do "VC-RELAX".



Fonte: Do autor.

Para as ligas, observou-se que a troca de posição entre átomos de Ag e Au na célula unitária não altera os resultados obtidos pela DFT (GONG *et al.*, 2018).

Com a aquisição dos parâmetros de relaxação, realizamos o cálculo autoconsistente para produzir as funções de onda e ter suporte para calcular as propriedades optoeletrônicas das células unitárias em questão. O exemplo do arquivo de entrada do Quantum Espresso para o cálculo SCF está no Apêndice B.

4.2.2 Cálculos Autoconsistentes

O cálculo *SCF* foi realizado com $E_{cutwfc} = 200$ Ry, $E_{cutrho} = 800$ Ry e $K = 16$. Note que os valores obtidos nos parâmetros de convergência foram menores do que os que utilizamos aqui. A medida em que aumentamos a energia de corte e, principalmente, a densidade de pontos K , ocorre mudanças nos resultados dos processamentos posteriores, mais especificamente na densidade de estados e na função dielétrica, onde esses resultados tendem a ser mais precisos. Neste instante, esta discussão se faz necessária porque na obtenção da função dielétrica por meio do *epsilon.x*, não foi possível alcançar a convergência nos resultados da função dielétrica para estrutura $Ag_{0.50}Au_{0.50}$, mesmo utilizando $K = 16$ (maior valor para o qual obtivemos êxito nos cálculos do *SCF*). De fato, sob o ponto de vista analítico, esta estrutura é a mais problemática dentre as cinco analisadas. Mas, por meio do recurso *simple*, nós conseguimos a convergência na resposta da função dielétrica para $Ag_{0.50}Au_{0.50}$. Os resultados obtidos tanto pelo *epsilon.x* quanto pelo *simple* serão mostrados mais adiante.

Além disso, utilizamos a temperatura eletrônica ⁶ do tipo 'marzari-vanderbilt' (variável *smearing no QE*) (MARZARI *et al.*, 1999). O valor do espalhamento gaussiano para a integração da zona de Brillouin em metais foi 0.010 Ry (variável *degauss no QE*).

O erro limite de energia estimado entre dois passos consecutivos para o alcance da autoconsistência foi $10^{-12} Ry$, denotado pela variável (*conv - thr*), ou seja, se o erro resultante no processo for menor que *conv - thr*, a autoconsistência foi alcançada.

4.2.3 Cálculos Não-Autoconsistentes

O procedimento utilizado para o cálculo NSCF é semelhante ao SCF, onde apenas alguns parâmetros são alterados. Como os materiais em estudo são metais, o parâmetro *smearing*, que define a temperatura eletrônica, foi alterado para '*gaussian*', conforme indica a documentação do QE. No NSCF, o *conv - thr* é utilizado para definir o limite do valor padrão da diagonalização iterativa.

Além disso, o cálculo não-autoconsistente deve ser realizado para uma rede de pontos *K* mais densa ou para um caminho específico no espaço recíproco. A rede mais densa de pontos *K* possibilita os cálculos posteriores da densidade de estados e da função dielétrica.

Nesta etapa, o valor máximo com o qual conseguimos obter êxito no processamento foi $K = 32$. Para redes mais densas, o cálculo se mostrou inviável computacionalmente. Outro fator a se destacar, é a limitação imposta pelo próprio QE de um tamanho máximo para a rede de $K = 40$.

Para o cálculo da estrutura de bandas, um caminho específico para a rede de pontos *K* no espaço recíproco deve ser utilizado. Assim, calculamos a estrutura de bandas, cujo caminho específico para a rede recíproca para as células cúbicas de face centrada foi [$\Gamma - R - X - \Gamma - M - R$].

Posteriormente, calculamos a densidade de estados total e parcial, por meio, respectivamente, os recursos *dos.x* e *projwfc.x*. A densidade de estados parcial possibilita um análise das contribuições particulares de cada orbital e a densidade de estados total mostra a integração de todos esses orbitais.

Para analisar as propriedades ópticas das estruturas de 4 átomos, fizemos o cálculo

⁶A principal razão para introduzir uma temperatura eletrônica é melhorar a convergência em relação à amostragem da zona de Brillouin em metais porque na temperatura zero, as ocupações caem abruptamente de 1 (ou 2, se o spin não polarizado) para 0, conforme os autovalores correspondentes se tornam maiores do que a energia de Fermi.

da função dielétrica através do software *epsilon.x*. Esse software faz um processamento posterior das funções de onda, analisando as transições entre os estados. Para tanto, ele utiliza uma aproximação de partícula independente (IPA, da sigla em inglês Independent Particle Approximation) (BENASSI *et al.*, 2012), calculando as probabilidade de transição intrabandas e interbandas, com uma largura de pico determinada pelos parâmetros *intersmear* e *intrasmear*. Tais parâmetros de largura permitem um ajuste dos resultados obtidos teoricamente com os resultados experimentais, uma vez que os últimos representam as propriedades de estrutura que, em geral, não são cristalinas, cujas transições são alargadas.

Para a obtenção de convergência dos resultados neste tipo de cálculo posterior, o *NSCF* deve ser feito para uma rede de pontos K mais densa. Dentre as estruturas analisadas, conseguimos convergência nos resultados de todas as estruturas, exceto para a composição $Ag_{0,50}Au_{0,50}$. O tamanho máximo da rede de pontos K para o qual conseguimos realizar *NSCF* foi $K = 32$, valor que foi insuficiente para obtermos a convergência nos resultados do processamento posterior *epsilon.x* para $Ag_{0,50}Au_{0,50}$. Além disso, ao consultar a literatura, constatamos que diferentes respostas foram obtidas experimentalmente para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$.

A fim de elucidar uma explicação para tais inconsistências na resposta da função dielétrica dessa estrutura, decidimos buscar outros recursos disponíveis no Quantum Espresso. Com o intuito de obter convergência na resposta da função dielétrica, optamos por utilizar o *simple* (PRANDINI; RIGNANESE; MARZARI, 2019). Trata-se de um recurso novo, disponível apenas para a versão 6.5 do QE e que ainda está em desenvolvimento. A vantagem do *simple* comparado ao *epsilon.x*, é a utilização de uma interpolação baseada no estado de Bloch (PRENDERGAST; LOUIE, 2009) em seu formalismo matemático que permite a simulação para uma rede bem mais densa e, conseqüentemente, gera resultados mais precisos.

A simulação usando o *simple.x* é feita em duas etapas, no qual se define uma rede de pontos inicial e utiliza-se o *simple.x*. Posteriormente, por meio da interpolação, o *simple-ip.x* gera uma rede com o dobro do número de pontos K utilizado na etapa inicial. Nesta última etapa, assim como no *epsilon.x*, devemos indicar os valores das larguras de transição das contribuições intrabanda e interbandas. Os valores utilizados no *simple* não possuem relação com os valores utilizados para os mesmos parâmetros

no *epsilon.x*, pois tratam-se de implementações matemáticas diferentes.

Nesta fase, os parâmetros utilizados foram $K = 32$ no *simple.x* e $K = 64$ no *simple-ip.x*. As larguras das contribuições interbanda e intrabandas foram $intersmear = 0.005$ e $intrasmear = 0.005$, respectivamente. O processo foi repetido para uma rede $K = 36$ na etapa inicial e $K = 72$ na etapa seguinte. Constatamos a convergência dos resultados (que estão descritos na próxima seção) e comprovamos eficácia do método *simple*.

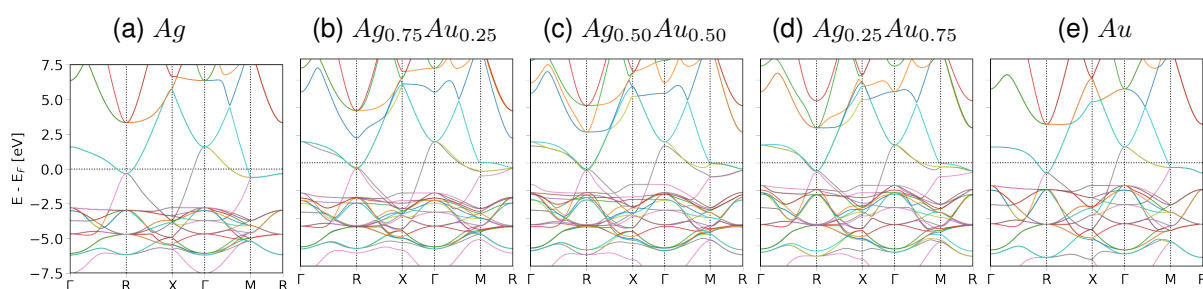
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a relaxação estrutural, o cálculo autoconsistente e não-autoconsistente, pudemos realizar o processamento dos resultados, obtendo a estrutura de bandas, a densidade de estados, a função dielétrica, bem como a distribuição parcial de cargas, os quais serão apresentados a seguir.

5.1 Estrutura de bandas

Para analisar a estrutura de bandas, utilizamos o caminho de pontos de alta simetria [Γ - R - X - Γ - M - R] na primeira zona de Brillouin para a estrutura FCC, conforme mostrado na figura 6.

Figura 6 – (a-e) Estrutura de bandas calculada utilizando a Teoria do Funcional da Densidade para Ag_xAu_{1-x} , mostrando os estados vazios para $E - E_F > 0$ e as contribuições do orbital d para $E - E_F < 0$.



Fonte: Do autor.

Todas as estruturas, incluindo as ligas, apresentaram um caráter metálico, com uma maior concentração de estados na região com energias em torno de -6 eV a $-2,5$ eV, em bastante acordo com resultados prévios para esses mesmos sistemas (GONG *et al.*, 2018). O agrupamento entre os estados na BV abaixo do nível de Fermi e sua separação para a banda de condução, nos permitiu inferir qualitativamente uma queda na absorção para excitações com energias da ordem de 3 eV para o ouro e da ordem de 4,5 eV para a prata, típico para essas estruturas (PRANDINI; RIGNANESE; MARZARI, 2019).. Para as ligas, constatamos um comportamento intermediário para essa absorção, conforme era esperado.

Observamos que a largura da região com concentração de estados na BV aumenta com a concentração de ouro nas estruturas. Para a estrutura de ouro puro, esse alargamento garante que a queda na refletividade ocorra praticamente no centro do

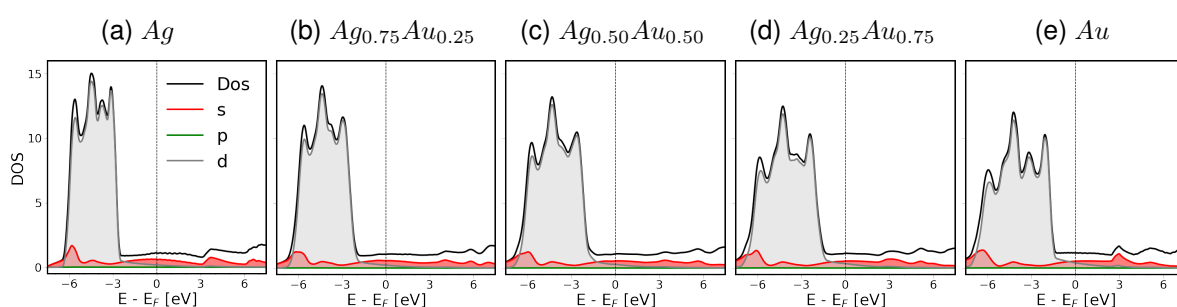
espectro de luz visível, garantindo sua cor amarela característica. Já para a prata, a queda na refletividade, ocorre para energias maiores, no ultravioleta. Dessa forma, o controle nas energias de transição interbandas com a variação de estequiometria pode ser associado ao deslocamento dos estados da BV (GONG *et al.*, 2018).

Para uma análise mais rigorosa dos orbitais compreendidos na estrutura eletrônica das estruturas sob análise, devemos recorrer à densidade de estados, conforme apresentado a seguir.

5.2 Densidade de Estados

A figura 7 apresenta a densidade de estados projetada nos orbitais atômicos (s , p e d), bem como a densidade de estados total das cinco estruturas, em função da energia⁷. As áreas coloridas em cinza mostram um predomínio de orbitais do tipo d para energias abaixo do nível de Fermi para todas as estruturas. Enquanto isso, os estados desocupados na banda de condução são formados majoritariamente pela hibridização dos orbitais s e p . Essa observação está em bastante acordo com o fato de estarmos lidando com metais de transição, cuja transição interbandas ocorre entre orbitais do tipo d e orbitais sp .

Figura 7 – (a-e) Densidade de estados projetada calculada a temperatura 0 Kelvin para Ag_xAu_{1-x} , onde as contribuições parciais para os orbitais s (vermelho), p (verde), d (cinza) e a densidade de estados total (linha preta) estão representadas.



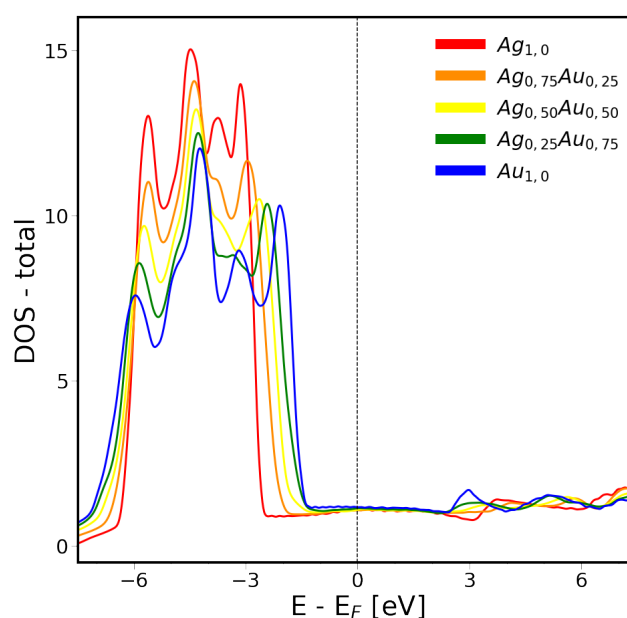
Fonte: Do autor.

Ao correlacionarmos as figuras 6 e 7, reforçamos a constatação de que há concentração de bandas abaixo do nível de Fermi. Tal concentração é, predominantemente, formada por orbitais d . Mais uma vez, verificamos uma característica dos metais de transição. Além disso, ressaltamos que não há *gap* de energia entre as bandas no nível

⁷As curvas foram deslocadas de modo a centralizar a energia de Fermi em 0 eV.

de Fermi, o que já era esperado devido ao caráter metálico das estruturas de *Ag* e *Au*, sendo essas ótimas condutoras elétricas. Note que a medida em que aumentamos a concentração de ouro nas estruturas, temos uma faixa maior de energias para as quais ocorre a contribuição do orbital *d*, cuja borda se aproxima do nível de Fermi. Em consequência, esperamos um reflexo direto desse comportamento nas propriedades ópticas, permitindo um ajuste de tais propriedades em função da concentração de cada liga. Uma comparação direta entre a estrutura de bandas e a densidade de estados para cada uma das cinco estruturas foi apresentada no Apêndice D.

Figura 8 – Densidade de estado total para todas as concentrações.



Fonte: Do autor.

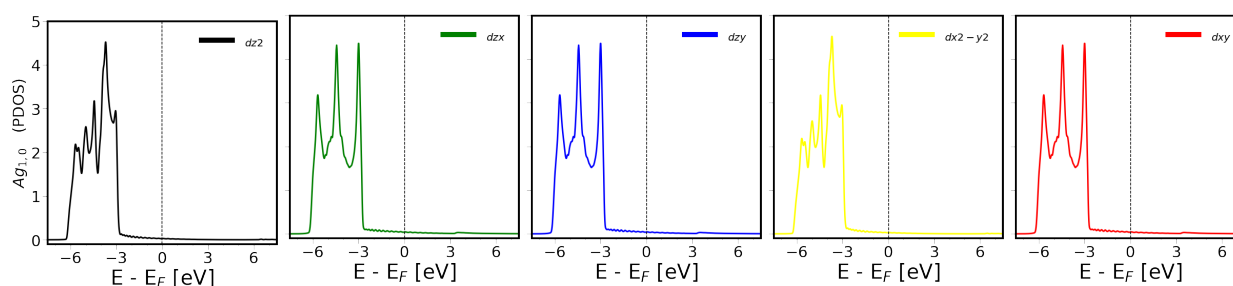
A figura 8 mostra a comparação entre a densidade de estados total calculada pela DFT para todas as estruturas analisadas. Abaixo do nível de Fermi, o aumento da concentração de ouro amplia a faixa de energia das contribuições do orbital *d*, tendendo a reduzir a energia de transição interbanda *d* – *sp* quando comparadas com as estruturas mais ricas em prata. Note que, mesmo se distribuindo em uma faixa de energia menor, a densidade total de estados para as estruturas mais ricas em prata são mais intensas do que para as estruturas compostas por maior quantidade de ouro (GONG *et al.*, 2018).

Como a maior contribuição entre as bandas é proveniente do orbital *d* da banda de valência, uma análise mais aprofundada deste orbital se faz necessária. Desta forma,

iremos analisar detalhadamente os cinco tipos de orbital d (sendo o número quântico $l = 2$, temos um total de $(2l + 1)$ orbitais degenerados d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} e $d_{x^2-y^2}$) para cada estrutura.

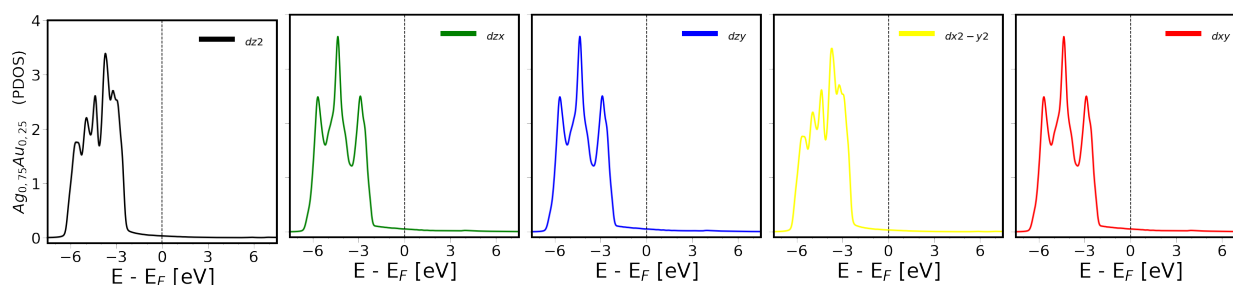
As projeções da densidade de estados nesses orbitais estão representadas graficamente na figura 9 para ($Ag_{1,0}$), na figura 10 para ($Ag_{0.75}Au_{0.25}$), na figura 11 para ($Ag_{0.50}Au_{0.50}$), na figura 12 para ($Ag_{0.25}Au_{0.75}$) e na figura 13 para ($Au_{1,0}$). Em todas as figuras, a curva preta representa a projeção no orbital d_{z^2} , a curva verde no orbital d_{xz} , a curva azul no orbital d_{yz} , a curva amarela no orbital $d_{x^2-y^2}$ e a curva vermelha no orbital d_{xy} .

Figura 9 – (a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Ag_{1,0}$.



Fonte: Do autor.

Figura 10 – (a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0.75}Au_{0.25}$ para o orbital d .

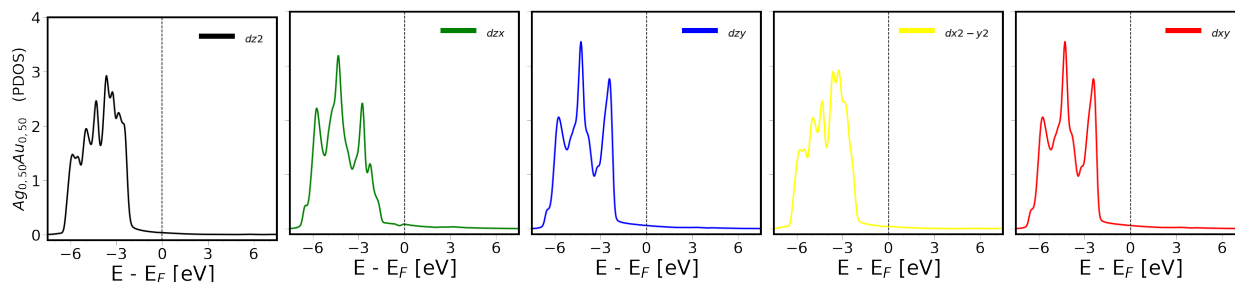


Fonte: Do autor.

De modo geral, podemos observar intensidades similares das projeções da densidade de estados para todos os orbitais em todas as estruturas. As ligas de ouro e prata apresentaram uma transição qualitativamente contínua entre as projeções, limitadas pelas características das projeções da densidade de estados para as estruturas puras.

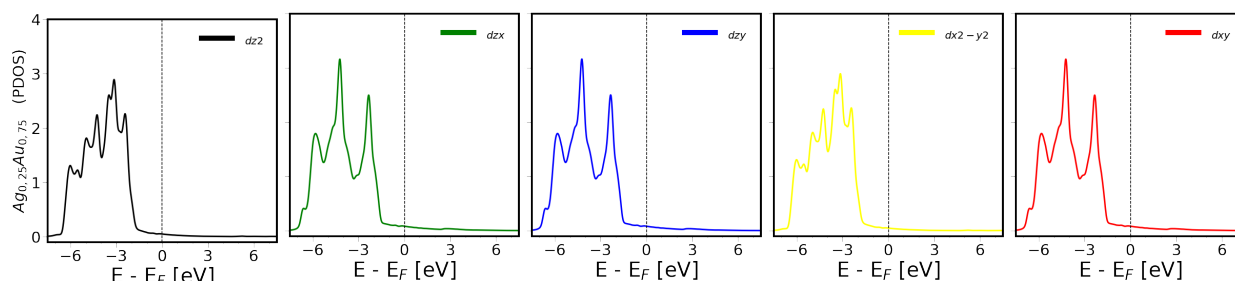
Em especial, os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} , se posicionam, respectivamente, nos planos xy , yz e xz . Teoricamente, as contribuições desses orbitais para a densidade de

Figura 11 – (a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Ag_{0.50}Au_{0.50}$.



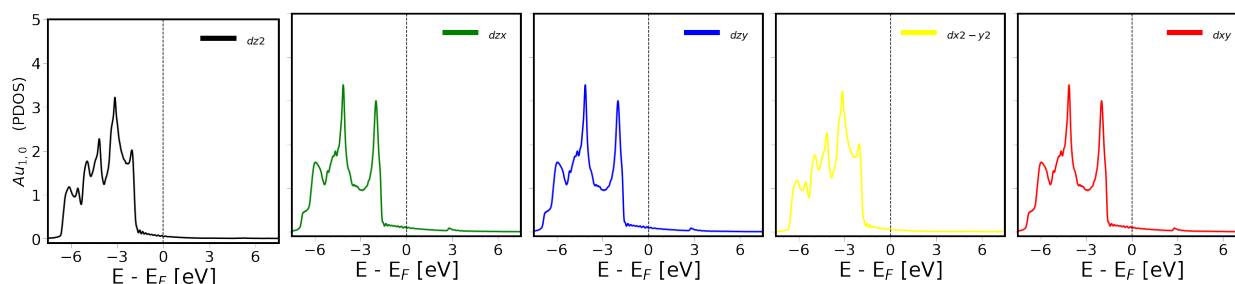
Fonte: Do autor.

Figura 12 – (a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Ag_{0.25}Au_{0.75}$.



Fonte: Do autor.

Figura 13 – (a-e) Contribuição parcial de cada parcela do orbital d da estrutura $Au_{1,0}$.



Fonte: Do autor.

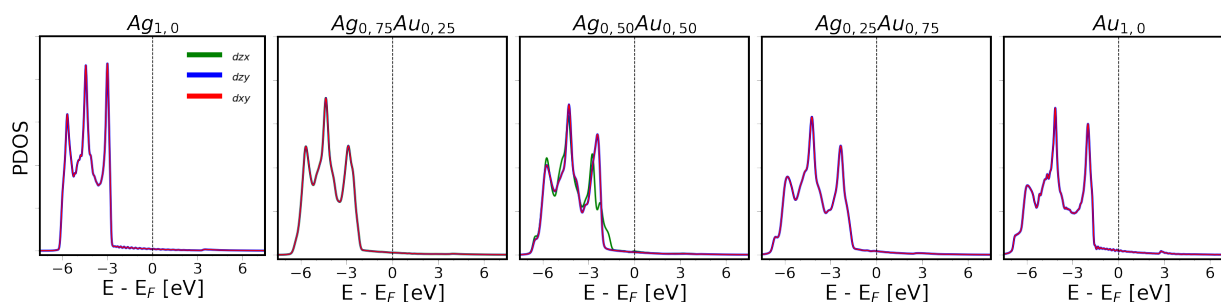
estados deveriam ser simétricas entre si⁸, a menos que houvesse um desequilíbrio espacial na distribuição de cargas entre os átomos, o que levaria a uma deformação na densidade de probabilidade. Essa simetria pode ser vista em todas as estruturas, exceto para a projeção do orbital d_{zx} da estrutura com 50% de ouro e 50% de prata. Podemos observar que os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} das estruturas puras e demais ligas são

⁸Esses orbitais têm o mesmo formato, diferindo apenas em suas disposições espaciais.

simétricos entre si, conforme esperado para estruturas cúbicas. No entanto, a projeção do orbital d_{zx} na figura 11 é visivelmente diferente das projeções dos orbitais d_{xy} , e d_{yz} .

Na figura 14, apresentamos uma comparação direta entre esses três orbitais, favorecendo uma análise mais detalhada. Os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} apresentaram três picos principais na banda de valência. Para a prata, os picos localizam-se em torno de -6 eV, $-4,5$ eV e -3 eV. Com o aumento na concentração de ouro nas estruturas, a separação entre os picos aumenta e alguns novos picos, característicos do ouro, podem ser notados adjacentes aos três picos principais. A estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ mostra, na sua projeção da densidade de estados do orbital d_{xz} , uma divisão do pico principal em -3 eV. Nessa região, constatamos três picos bem definidos, o que não ocorre para as projeções dos orbitais d_{xy} , e d_{yz} . Adicionalmente, observamos ligeiras diferenças para os picos principais em -5 eV e -6 eV. A anisotropia na contribuição do orbital d_{xz} com relação às contribuições dos orbitais d_{xy} , e d_{yz} pode levar a uma resposta anisotrópica às transições intrabanda, para energias em torno de 1 eV.

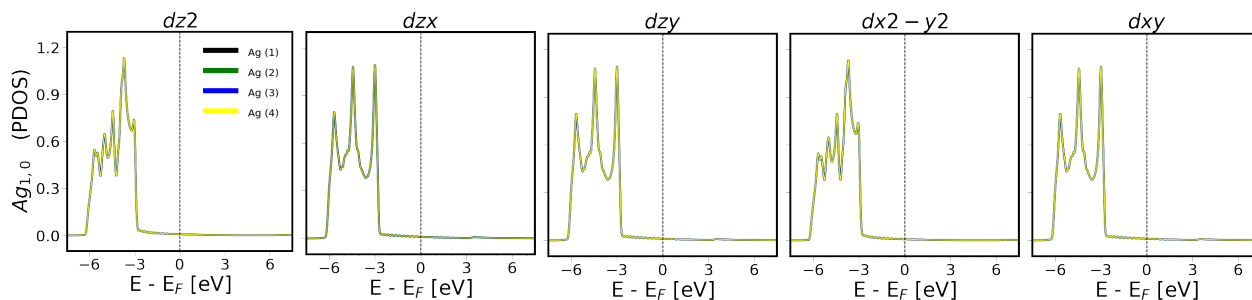
Figura 14 – (a-e) Contribuição parcial d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} do orbital d de cada estrutura.



Fonte: Do autor.

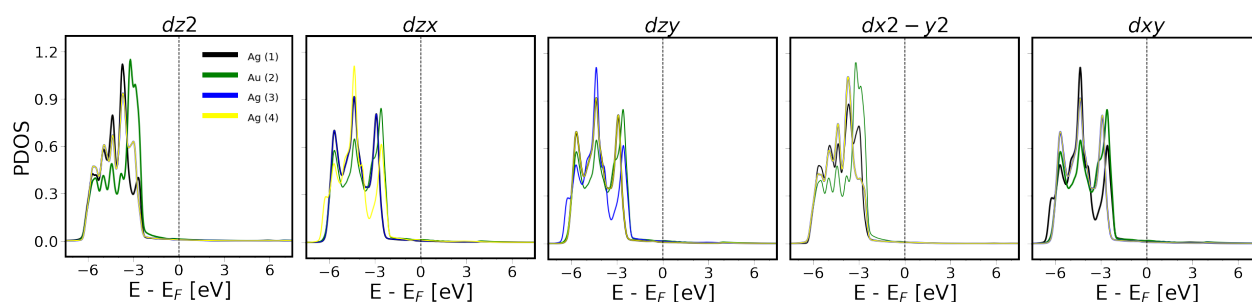
A partir das figuras 15, 16, 17, 18 e 19, podemos analisar a contribuição individual de cada átomo na célula unitária das estruturas para a densidade projetada de estados dos orbitais d .

Figura 15 – (a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{1,0}$ para o orbital d .



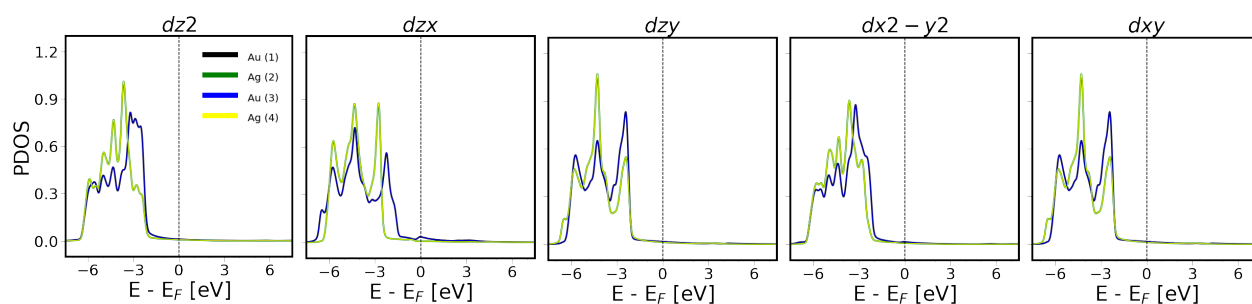
Fonte: Do autor.

Figura 16 – (a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0.75}Au_{0.25}$ para o orbital d .



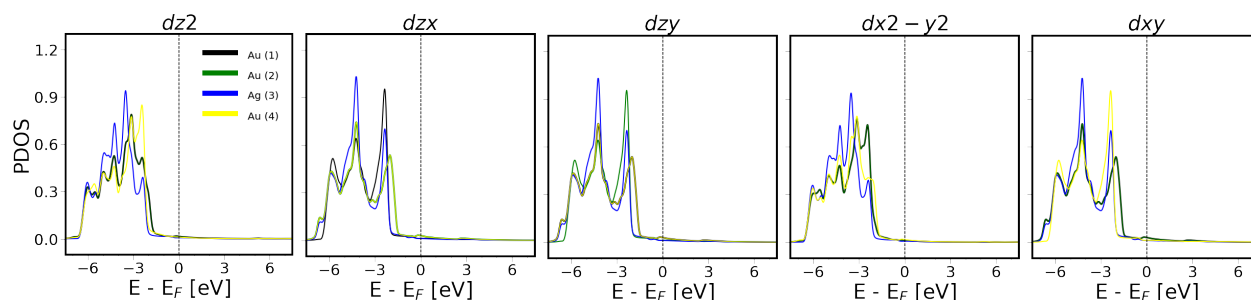
Fonte: Do autor.

Figura 17 – (a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0.50}Au_{0.50}$ para o orbital d .



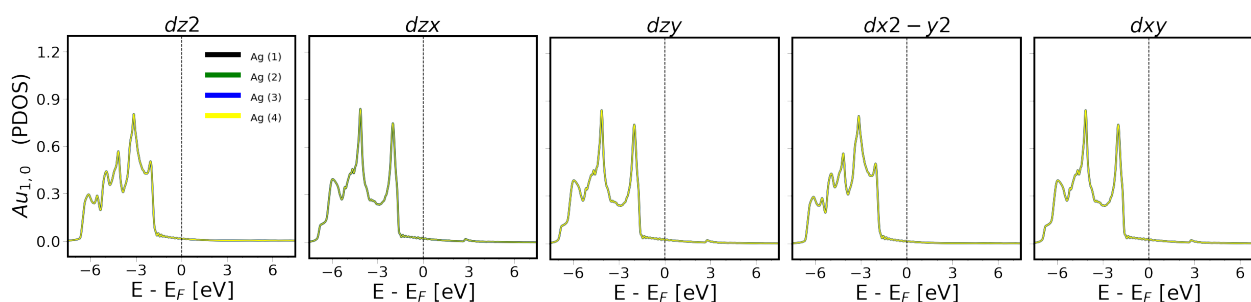
Fonte: Do autor.

Figura 18 – (a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Ag_{0.25}Au_{0.75}$ para o orbital d .



Fonte: Do autor.

Figura 19 – (a-e) Contribuição parcial de cada átomo do orbital da estrutura $Au_{1,0}$ para o orbital d .



Fonte: Do autor.

Para as estruturas puras (figuras 15 e 19), conforme esperado, as contribuições individuais para a projeção da densidade de estados nos orbitais d são as mesmas para todos os átomos. Na figura 16, para a estrutura com 75% de prata (3 átomos de prata e um de ouro), notamos um comportamento bastante peculiar. Para o pico em -3 eV, os átomos compartilham suas contribuições para a projeção dos orbitais d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} aos pares. Para d_{xz} , os átomos $Ag(1)$ e $Ag(3)$ produzem a mesma contribuição (o que já era esperado), enquanto os átomos $Au(2)$ e $Ag(4)$ têm contribuições semelhantes entre si. Esta semelhança na contribuição entre átomos distintos pode estar associada à equivalência da posição estrutural dos átomos $Au(2)$ e $Ag(4)$ na célula unitária, conforme mostrado na figura 5. O mesmo é observado na projeção d_{yz} (d_{xy}), no entanto, agora o átomo $Ag(3)$ ($Ag(1)$) é que apresenta uma resposta semelhante ao átomo de ouro da estrutura. Para os demais picos, essa troca de comportamento da contribuição individual dos átomos para a densidade de estados projetada nos orbitais

d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} continua perceptível. O comportamento apresentado anteriormente se repete para a liga $Ag_{0,25}Au_{0,75}$, conforme apresentado na figura 18, que possui três átomos de ouro e apenas um de prata.

Como pode ser visto na figura 17, a liga $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ apresenta um agrupamento entre as contribuições nas projeções da densidade de estados geradas pelos pares de átomos de prata e de ouro. Esse agrupamento é claramente notável em torno de -3 eV e pode ser justificado pelo equilíbrio da quantidade de átomos dos dois elementos. No entanto, conforme observado anteriormente, há uma clara anisotropia entre os orbitais d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} . O orbital d_{xz} tem o pico em -3 eV. Esse pico é formado por dois picos (um devido ao ouro e o outro devido à prata) adjacentes ligeiramente separados entre si. Em contrapartida, os orbitais d_{yz} e d_{xy} são simétricos entre si e os picos associados a cada tipo de elemento ocorrem na mesma energia e se diferem ligeiramente apenas por suas intensidades. Outra observação relevante para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ consiste na aparição de um pequeno pico em torno de -2 eV na projeção do orbital d_{xz} , ausente em todas as outras projeções e estruturas. A presença desse pico pode estar associada a uma anisotropia em uma das direções, dado o modelo de quatro átomos utilizado.

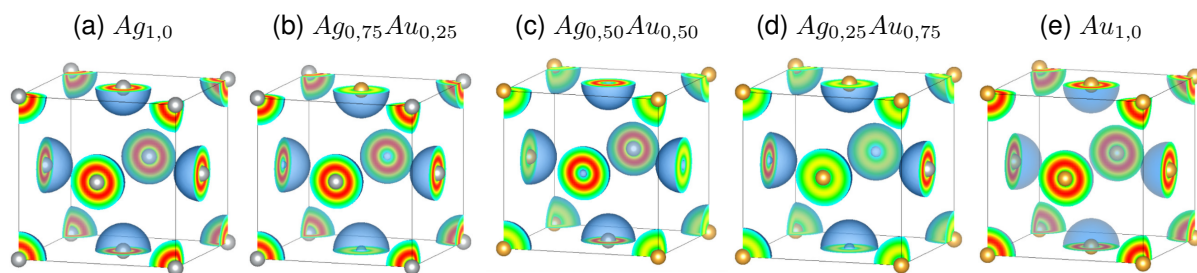
Gong e colaboradores (GONG *et al.*, 2018) afirmam que essa anisotropia na estrutura da liga $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ não deve mudar as transições ópticas, as quais ocorrem nos pontos de alta simetria Γ e R , os quais são isotrópicos e simétricos. No entanto, os resultados aqui obtidos para essa estrutura nos levam a conclusões diferentes. Além disso, uma pequena diferença pode ser notada na contribuição para as bandas em torno de -5 eV, que são provenientes dos átomos de prata, mais especificamente, dos orbitais d_{xy} e d_{yz} . Para o orbital d_{xz} , as contribuições do ouro e da prata têm praticamente a mesma intensidade. Ademais, por volta de $-6,5$ eV, há uma troca nas contribuições dos átomos, onde a principal contribuição para o orbital d_{xz} é gerada pelos átomos de ouro, enquanto a prata produz contribuições nos orbitais d_{xy} e d_{yz} .

5.3 Densidade de Carga

Na figura 20, apresentamos o resultado do pós-processamento da densidade de carga para todas as estruturas. Por meio das isosuperfícies plotadas, podemos observar como a carga se distribui pela estrutura cristalina.

As densidades de carga para as estruturas reforçam as observações feitas com

Figura 20 – (a-e) Densidade de carga para cada estrutura Ag_xAu_{1-x} .



Fonte: Do autor.

a densidade de estados projetada. Embora o intuito da distribuição de carga seja demonstrar um comportamento global da ocupação eletrônica, existem regiões de concentração de carga que se assemelham à distribuição espacial dos orbitais. Para as estruturas $Ag_{1,0}$ e $Au_{1,0}$, constatamos que a carga é distribuída uniformemente pela célula unitária. Além disso, constatamos que a carga acumulada em torno dos átomos de ouro é maior do que a dos átomos de prata, fato que ocorre por conta da diferença de eletronegatividade entre os dois elementos. Tal resultado pode ser complementado pela análise da distribuição parcial de cargas conforme mostram as tabelas 2, 3, 4, 5 e 6.

As distribuições parciais de carga foram calculadas por meio do método de Bader e do método de Voronoi. A análise da carga pelo método de Bader consiste na separação da carga em regiões por meio de superfícies de mínimo de densidade de carga. Essa análise foi feita usando o programa de pós-processamento *Critic2* (ROZA; JOHNSON; LUNA, 2014), através do método de integração de Yu-Trinkle (YU; TRINKLE, 2011). Por outro lado, a análise de Voronoi foi obtida diretamente pelo pós-processamento realizado pelo Quantum Espresso (GIANNOZZI *et al.*, 2009), como saída do programa que realiza a projeção da densidade de estados nos orbitais atômicos. Na análise de Voronoi, a distribuição de carga é feita pelo porcionamento do espaço em áreas atômicas nas quais não há superposição de densidades de carga, áreas estas que são chamadas de células de Voronoi (GUERRA *et al.*, 2004). Para essa última análise, o Quantum Espresso retorna tanto a carga total por átomo quanto a carga projetada nos orbitais.

A tabela 2 descreve a análise de carga para a estrutura de prata pura ao mesmo tempo em que a tabela 6 determina as cargas parciais para estrutura de ouro puro.

Tabela 2 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura pura em prata ($Ag_{1,0}$), em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).

$Ag_{1,0}$			
Átomo	Bader	Voronoi Projetada	Total
Ag (1)	19.0916814	s=3.0093 p=5.9990 d=9.8731	18.8814
Ag (2)	19.0916814	s=3.0093 p=5.9990 d=9.8731	18.8814
Ag (3)	19.0916814	s=3.0093 p=5.9990 d=9.8731	18.8814
Ag (4)	19.0916814	s=3.0093 p=5.9990 d=9.8731	18.8814

Fonte: Do autor.

Tabela 3 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Ag_{0,75}Au_{0,25}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).

$Ag_{0,75}Au_{0,25}$			
Átomo	Bader	Voronoi Projetada	Total
Ag (1)	18.8927339	s=2.9796 p=5.9990 d=9.8669	18.8455
Au (2)	19.3214570	s=3.1780 p=5.9986 d=9.7881	18.9647
Ag (3)	18.8927864	s=2.9796 p=5.9990 d=9.8669	18.8455
Ag (4)	18.8927277	s=2.9796 p=5.9990 d=9.8669	18.8455

Fonte: Do autor.

Como podemos notar, tanto a análise de Bader quanto a de Voronoi retornam densidades de carga igualmente distribuídas sobre os átomos nas estruturas em questão.

Tabela 4 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).

$Ag_{0,50}Au_{0,50}$			
Átomo	Bader	Voronoi	
		Projetada	Total
Au (1)	19.1962562	s=3.1449 p=5.9987 d=9.7719	18.9155
Ag (2)	18.8033533	s=2.9553 p=5.9992 d=9.8635	18.8180
Au (3)	19.1962820	s=3.1449 p=5.9987 d=9.7719	18.9156
Ag (4)	18.8033532	s=2.9553 p=5.9992 d=9.8635	18.8180

Tabela 5 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Ag_{0,25}Au_{0,75}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).

$Ag_{0,25}Au_{0,75}$			
Átomo	Bader	Voronoi	
		Projetada	Total
Au (1)	19.0916787	s=3.1152 p=5.9989 d=9.7659	18.8800
Au (2)	19.0915881	s=3.1152 p=5.9989 d=9.7657	18.8798
Ag (3)	18.7250269	s=2.9349 p=5.9994 d=9.8582	18.7925
Au (4)	19.0916814	s=3.1152 p=5.9989 d=9.7658	18.8800

Fonte: Do autor.

Para a estrutura de prata, notamos uma carga ligeiramente menor acumulada ao redor dos átomos quando comparada à estrutura de ouro puro. Ao substituímos um átomo de prata por um de ouro na estrutura de prata pura (formando a estrutura com 75% prata e 25% ouro), notamos uma mudança na distribuição de carga, conforme mostra

Tabela 6 – Distribuição parcial de cargas para a estrutura $Au_{1,0}$ em função dos átomos. Apresentamos a análise de Bader e de Voronoi (projetada nos orbitais e total).

$Au_{1,0}$			
Átomo	Bader	Voronoi Projetada	Total
Au (1)	19.0000954	s=3.0897 p=5.9992 d=9.7601	18.8490
Au (2)	18.9999172	s=3.0897 p=5.9992 d=9.7602	18.8490
Au (3)	18.9999172	s=3.0897 p=5.9992 d=9.7602	18.8490
Au (4)	18.9999172	s=3.0897 p=5.9992 d=9.7602	18.8490

Fonte: Do autor.

a tabela 3. Podemos notar um aumento na carga do átomo de ouro em relação aos átomos de prata. Entretanto, como mostra a figura 20(b), a carga permanece uniformemente distribuída pela célula unitária. O mesmo comportamento é observado para a estrutura com 25% de prata e 75% de ouro. Na tabela 5, podemos notar que a carga do átomo de prata é menor do que a carga atribuída aos átomos de ouro. No entanto, a figura 20(d) mostra que a carga permanece em sua maioria distribuída uniformemente na célula unitária.

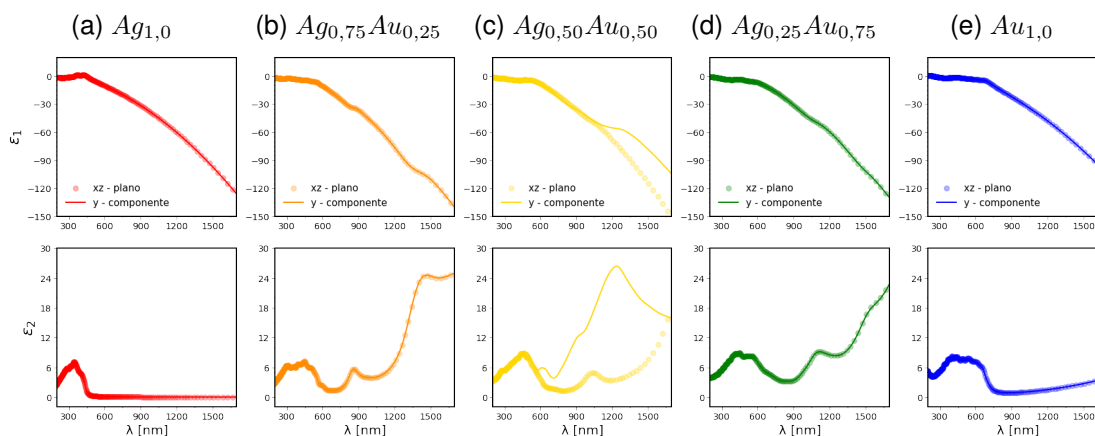
Com relação à estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$, porém, a carga se acumula no plano xz da célula unitária devido aos átomos de prata presentes neste plano, conforme apresentam a figura 20(c) e a tabela 4. Tal acúmulo de carga pode ser responsável pela ocupação anisotrópica dos orbitais que foi descrita anteriormente.

Para todas as estruturas, notamos uma maior distribuição de carga projetada sobre os orbitais d , corroborando com a observação da característica de metais de transição tanto das estruturas puras quanto das ligas.

5.4 Função dielétrica

No presente momento, vamos analisar a resposta da função dielétrica em função da composição das estruturas.

Figura 21 – (a-e) Função dielétrica calculada por meio do *epsilon.x* para as partes real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) mostrando todas as componentes e evidenciando a anisotropia em (c).



Fonte: Do autor.

A figura 21 mostra as componentes real ϵ_1 e imaginária ϵ_2 da função dielétrica calculada por meio do software *epsilon.x* para as estruturas analisadas. Como podemos notar, tanto as estruturas puras quanto as ligas $Ag_{0,75}Au_{0,25}$ e $Ag_{0,25}Au_{0,75}$ apresentaram um comportamento isotrópico da função dielétrica. Como estamos analisando estruturas cúbicas, de fato, esse é o comportamento esperado para sua resposta óptica. Observamos, contudo, o aparecimento de anisotropia na resposta da função dielétrica da estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$. A anisotropia mostrada acontece entre a componente na direção y e as componentes no plano xz .⁹

Tendo em vista as observações feitas nas projeções da densidade de estados, podemos identificar uma correlação direta entre a anisotropia observada nas projeções dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} com a anisotropia na função dielétrica. Como descrito anteriormente, a resposta do plano xz é anisotrópica em relação aos planos xy e yz . Além disso, a anisotropia na função dielétrica ocorre para baixas energias, na região de transições intrabandas, mesma região de energias para as quais observamos as variações na densidade de estados associadas aos orbitais d .

⁹As respostas da função dielétrica para as componentes na direções x e z são isotrópicas entre si.

Dessa forma, podemos inferir que a resposta anisotrópica da função dielétrica da estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ pode estar associada com anisotropias entre os orbitais d que, majoritariamente, compõem a banda de valência. Essa anisotropia é fruto da distribuição espacial de carga na estrutura, dada a posição dos átomos na célula unitária. Tal comportamento está em objeção àquele de Gong e colaboradores (GONG; LEITE, 2016) e só pôde ser observado a partir de cálculos minuciosos da estrutura eletrônica em nível de DFT.

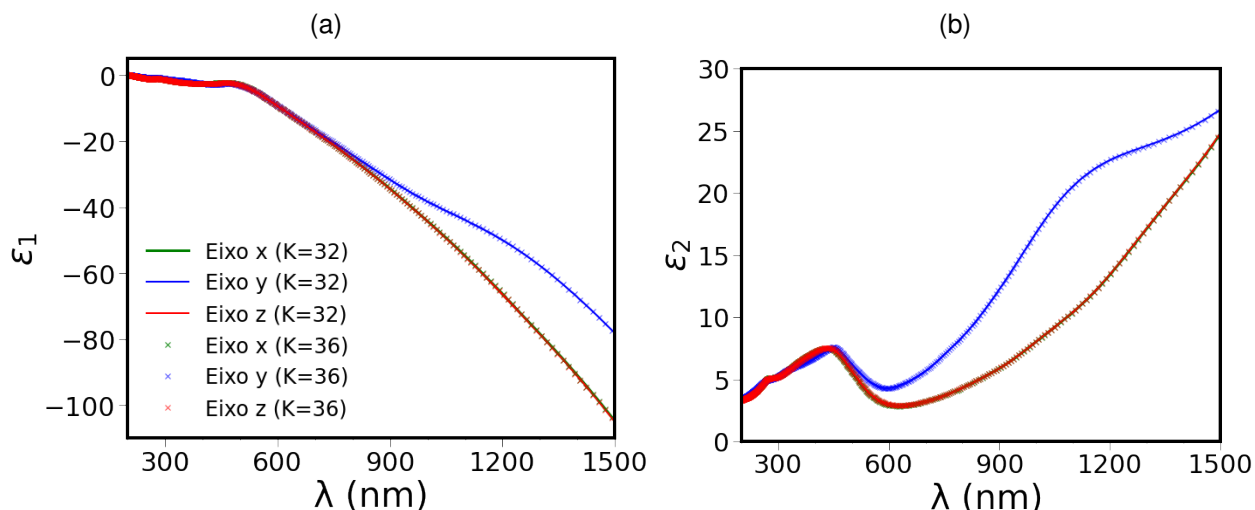
Considerando os modelos usualmente empregados na literatura, que se baseiam em ajustes e interpolações usando resultados das estruturas puras (RIOUX *et al.*, 2014; SEHMI; LANGBEIN; MULJAROV, 2017; MA *et al.*, 2020), esse tipo de anisotropia dificilmente seria previsto em tais trabalhos. Mesmo usando o DFT, o pós-processamento da estrutura eletrônica para a obtenção de propriedades ópticas, em geral, leva em consideração a média espacial das contribuições, o que pode mascarar esse tipo de efeito (GONG; LEITE, 2016; GONG *et al.*, 2018).

Durante a execução dos cálculos da função dielétrica, notamos uma forte dependência dessa propriedade com a densidade de pontos K . As estruturas puras e as ligas $Ag_{0,75}Au_{0,25}$ e $Ag_{0,25}Au_{0,75}$ apresentaram anisotropia para densidades menores de pontos K , a qual foi removida aumentando a densidade da rede para até $K = 32$ no cálculo não-autoconsistente. Desta forma, para tais estruturas, os resultados se mostraram convergentes. O mesmo não ocorreu para a liga $Ag_{0,50}Au_{0,50}$. Para essa última, a medida em que a densidade de pontos K foi aumentada, constatamos uma tendência de estabilidade na anisotropia. No entanto, não obtivemos um comportamento definitivamente convergido para a função dielétrica quando utilizamos $K = 32^{10}$.

Em busca da convergência na resposta óptica da estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$, realizamos o cálculo da função dielétrica por meio de outro recurso do QE, onde utilizamos o pacote *simple* (PRANDINI *et al.*, 2019). No *simple*, a aproximação de partícula independente (a mesma utilizada pelo *epsilon.x*) é realizada para uma base otimizada reduzida, que permite uma interpolação nos pontos K , dobrando a densidade de pontos da rede. Assim, pudemos utilizar uma grade de até $36 \times 36 \times 36$ pontos K que, após a interpolação, refletiu no cálculo da função dielétrica para uma grade de $72 \times 72 \times 72$ pontos K .

¹⁰Maior valor para o qual obtivemos êxito no cálculo NSCF ($32 \times 32 \times 32$)

Figura 22 – (a-b) Função dielétrica calculada por meio do *simple.x* para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ para redes de pontos $K=32$ e $K=36$, evidenciando a presença da anisotropia entre o eixo y e o plano xz . Em (a) para a parte real ϵ_1 e em (b) para a parte imaginária ϵ_2 .



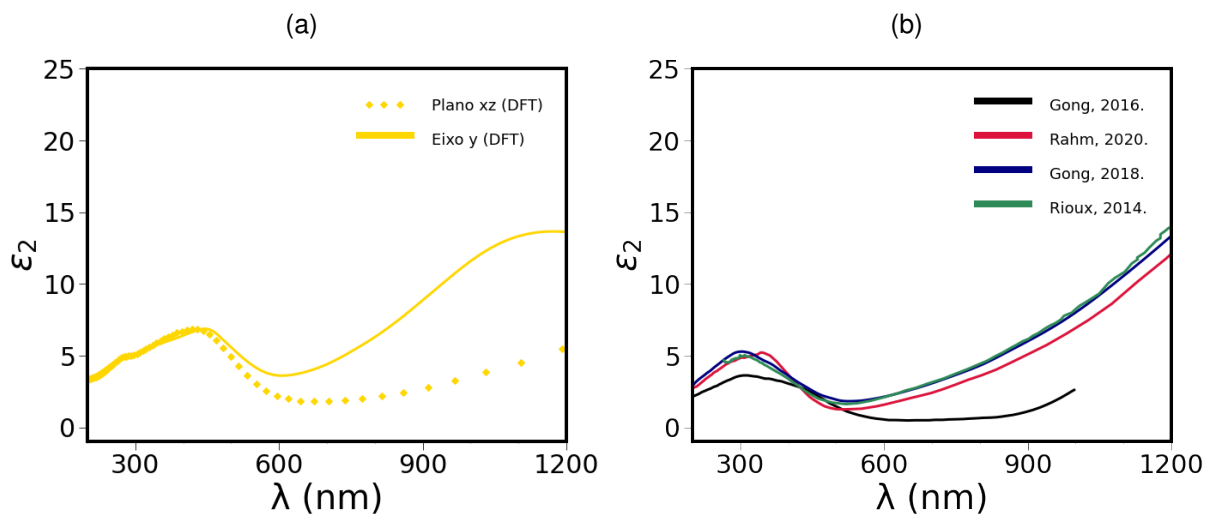
Fonte: Do autor.

A figura 22 mostra os resultados das componentes real e imaginária da função dielétrica para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ em função da densidade de pontos no espaço recíproco. No Apêndice E, apresentamos os gráficos de maneira separada para facilitar a visualização. Como podemos notar na figura 22, o resultado é exatamente o mesmo tanto para uma simulação com uma rede de pontos $K = 32$ quanto para uma rede de pontos $K = 36$. Por consequência, podemos afirmar que estes resultados já convergiram quando utilizamos a rede de pontos com $K = 32$. Essa observação nos permitiu concluir que a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ de fato apresentou anisotropia em sua resposta dielétrica.

Podemos agora comparar os resultados da função dielétrica obtidos pela DFT com resultados experimentais. A aproximação IPA para a função dielétrica pode ser separada em duas contribuições - uma do tipo de Drude para as transições intrabandas e uma contribuição devido às transições interbandas. Ambas as contribuições são modeladas apresentando um parâmetro de alargamento empírico, os quais podem ser modelados para um ajuste entre os resultados experimentais e teóricos. Deste modo, buscamos estabelecer os valores para esses parâmetros que melhor descrevessem os resultados experimentais.

A figura 23 mostra a comparação entre os resultados experimentais e teóricos para

Figura 23 – Comparação entre a parte imaginária da função dielétrica obtida pela DFT e dados experimentais disponíveis na literatura para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$.



Fonte: Do autor.

$intersmear = 0.013$ e $intrasmear = 0.002$. Constatamos que os resultados obtidos pela DFT estão de acordo com os resultados experimentais da função dielétrica para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$. A diferença visível entre a posição do pico na transição interbandas para a DFT (em torno de 450nm) em relação à mesma transição experimental (em torno de 300nm) se deve ao funcional utilizado (PBE) juntamente com a aproximação IPA (PRANDINI; RIGNANESE; MARZARI, 2019). Para esse funcional, a separação entre os orbitais d na BV e os orbitais sp BC é subestimado (comportamento comum para a DFT). Uma correção na energia de transições interbandas poderia ser obtida por meio do uso de funcionais melhores ou de outras correções. No entanto, Prandini e colaboradores (PRANDINI; RIGNANESE; MARZARI, 2019), mostraram que o uso de correções para a transição leva a resultados similares às resposta obtidas usando PBE para estruturas de ouro. Eles mostraram também que funcionais híbridos do tipo HSE, mais sofisticados, tendem a superestimar a separação entre os estados na BV e BC.

A anisotropia na função dielétrica para a liga $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ pode ajudar a explicar as diferenças entre os diversos resultados experimentais para estruturas com essa estequiometria. A questão dos resultados experimentais estarem entre os resultados teóricos obtidos para os eixo x (que é isotrópico ao eixo z) e o eixo y , para comprimentos de onda da ordem de 600 nm a 1200 nm, indica que os resultados experimentais podem ter sido obtidos para ângulos de incidência diferentes nos diferentes experi-

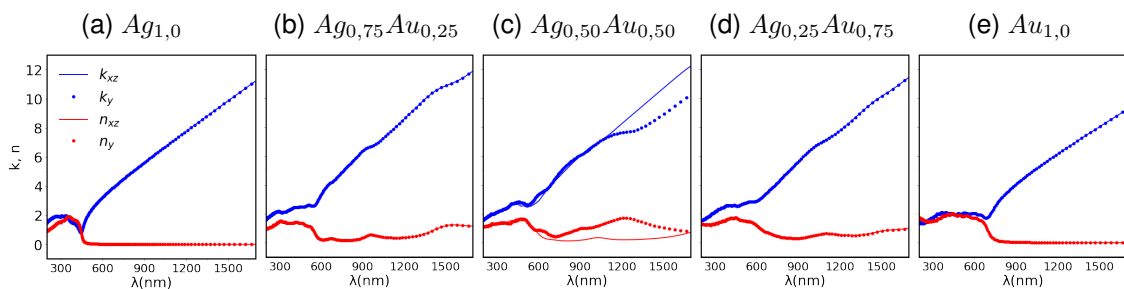
mentos citados. Nesse sentido, a resposta óptica experimental pode estar refletindo a anisotropia da função dielétrica prevista teoricamente. Além disso, mesmo que a curva representada pela linha preta (GONG; LEITE, 2016) na figura 23 seja diferente das demais, ela apresenta o mesmo formato das respostas obtidas pela DFT.

Vale ressaltar que a DFT é feita para estruturas cristalinas perfeitamente periódicas. O mesmo não é válido para as amostras experimentais. Tais diferenças entre os tipos de estruturas podem justificar as diferenças observadas ao compararmos os resultados experimentais entre si, bem como na comparação dos resultados experimentais com os teóricos.

5.5 Índices de Refração e Extinção

Após obter as partes real e imaginária da função dielétrica, podemos calcular o índice de refração e o coeficiente de extinção, conforme representados na figura 24.

Figura 24 – (a-e) Índice de refração n e coeficiente de extinção k calculados por meio da função dielétrica, para as estruturas analisadas.



Fonte: Do autor.

Para calcular o índice de refração e o coeficiente de absorção utilizamos as equações 26 e 27 (WOOTEN, 2013).

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}}, \quad (26)$$

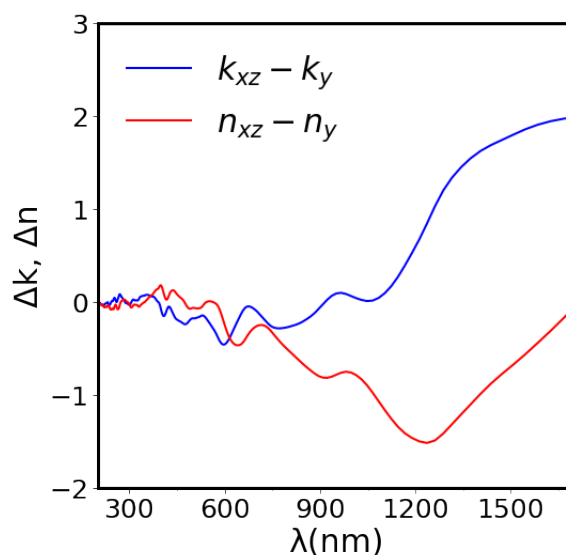
$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}, \quad (27)$$

onde ϵ_1 e ϵ_2 são, respectivamente, as partes real e imaginária da função dielétrica.

Como o índice de refração e o coeficiente de extinção dependem diretamente

da função dielétrica, os resultados obtidos para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ também são anisotrópicos. Assim, para essa estrutura em particular, ocorre o fenômeno da birrefringência¹¹, como pode ser visto na figura 25.

Figura 25 – Birrefringência na estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$ para o índice de refração n e para o coeficiente de extinção k .



Fonte: Do autor.

¹¹A propriedade óptica de um material que possui diferentes índices de refração para diferentes direções de propagação da luz.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos as propriedades eletrônicas (estrutura de bandas, densidade de estados e carga) e ópticas (função dielétrica, índice de refração, índice de extinção e birrefringência) para todas as estequiometrias possíveis de células unitárias cúbicas de face centrada com 4 átomos, representando ligas de ouro e prata. Todos os cálculos foram feitos por meio do programa *Quantum Espresso*. Para tanto, o formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) foi empregado e pseudopotenciais foram utilizados para descrever o comportamento dos elétrons de valência. O funcional utilizado foi o gradiente generalizado (GGA) com o esquema do tipo PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof).

Por meio da análise da estrutura de bandas e da densidade de estados, observamos que há uma concentração de estados na camada de valência, gerados predominantemente pelo orbital d , e mais intenso quando temos uma maior concentração de prata na liga. A medida em que aumentamos a quantidade de ouro nas ligas, a intensidade diminui e a faixa de energia na qual temos essa concentração se aproxima do nível de Fermi. Ao fazermos uma análise mais rigorosa do orbital d , constatamos que, especialmente para a liga $Ag_{0,50}Au_{0,50}$, há elevação de um pico em torno de 2eV no orbital d_{zx} que não foi observada nas outras estruturas. Assim, observamos que a carga se distribui uniformemente em todas as células unitárias, exceto para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$, em que há um acúmulo de carga no plano xz .

Ao analisarmos a função dielétrica, constatamos que há uma anisotropia entre o plano xz e a componente y para a estrutura $Ag_{0,50}Au_{0,50}$, caracterizando a anisotropia. Esta anisotropia é, provavelmente, gerada pelo acúmulo de carga nos átomos de ouro desta estrutura. O mesmo não foi observado para as demais estruturas. Em consequência, acontece, para esta estrutura o fenômeno da birrefringência. Particularmente, esta estequiometria não permite a formação de um cristal que não seja direcional.

Os resultados da função dielétrica estão de acordo com resultados experimentais disponíveis na literatura. Uma vez que elucidamos o comportamento optoeletrônico das células unitárias para ligas de ouro e prata, o próximo passo deste trabalho seria a extensão da análise para nanopartículas, que podem ser úteis para a construção de novos dispositivos. Ademais, o estudo pode ser repetido para outros elementos da tabela periódica.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, H.; MUKOYAMA, T.; KAWAI, J. **Hartree-Fock-Slater method for materials science: the DV-X Alpha method for design and characterization of materials.** [S.I.]: Springer Science and Business Media, 2006.
- BASTARD, G. *et al.* **Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures.** Les éditions de physique Les Ulis, 1988.
- BENASSI, A. *et al.* **Pwscf's epsilon.x user's manual.** Disponível em: <https://ir.library.dc-uoit.ca/>. Acesso em: 2 dez. 2020.
- BILLETER, S. R.; CURIONI, A.; ANDREONI, W. **Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis.** Computational materials science, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 437–445, 2003.
- BILLETER, S. R.; TURNER, A. J.; THIEL, W. **Linear scaling geometry optimisation and transition state search in hybrid delocalised internal coordinates.** Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 10, p. 2177–2186, 2000.
- BLÖCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. **Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations.** Physical Review B, APS, v. 49, n. 23, p. 16223, 1994.
- BRANCO, P. de M. **Dicionário de mineralogia e gemologia.** [S.I.]: Oficina de Textos, 2008.
- CHEN, F.; JOHNSTON, R. **Structure and spectral characteristics of the nanoalloy Ag 3 Au 10.** Applied physics letters, American Institute of Physics, v. 90, n. 15, p. 153123, 2007.
- CIALLA, D. *et al.* **Surface-enhanced raman spectroscopy (sers): progress and trends.** Analytical and bioanalytical chemistry, Springer, v. 403, n. 1, p. 27–54, 2012.
- CORSO, A. D.; CONTE, A. M. **Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to Au and Pt.** Physical Review B, APS, v. 71, n. 11, p. 115106, 2005.
- ELKODOUS, M. A.; EL-SAYYAD, G. S.; ABDEL-DAIM, M. M. **Engineered nanomaterials as fighters against sars-cov-2: The way to control and treat pandemics.** Environmental Science and Pollution Research, Springer, p. 1–7, 2020.
- ESCHRIG, H. **The fundamentals of density functional theory.** [S.I.]: Springer, v. 32, 1996.
- FLETCHER, R. **Practical methods of optimization John Wiley and Sons.** New York, v. 80, p. 4, 1987.

- GAO, C. *et al.* **Fully alloyed Ag/Au nanospheres: combining the plasmonic property of Ag with the stability of Au.** Journal of the American Chemical Society, ACS Publications, v. 136, n. 20, p. 7474–7479, 2014.
- GIANNOZZI, P.; ANGELIS, F. D.; CAR, R. **First-principle molecular dynamics with ultrasoft pseudopotentials: Parallel implementation and application to extended bioinorganic systems.** The Journal of chemical physics, American Institute of Physics, v. 120, n. 13, p. 5903–5915, 2004.
- GIANNOZZI, P. *et al.* **Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.** Journal of physics: Condensed matter, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- GONG, C. *et al.* **Band structure engineering by alloying for photonics.** Advanced Optical Materials, Wiley Online Library, v. 6, n. 17, p. 1800218, 2018.
- GONG, C.; LEITE, M. S. **Noble metal alloys for plasmonics.** Acs Photonics, ACS Publications, v. 3, n. 4, p. 507–513, 2016.
- GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to quantum mechanics.** [S.l.]: Cambridge University Press, 2018.
- GROSS, E.; KOHN, W. **Time-dependent density-functional theory.** In: Advances in quantum chemistry. [S.l.]: Elsevier, 1990.
- GUERRA, C. F. *et al.* Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and VDD methods for charge analysis. Journal of computational chemistry, Wiley Online Library, v. 25, n. 2, p. 189–210, 2004.
- HAMANN, D. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. **Physical Review B**, APS, v. 88, n. 8, p. 085117, 2013.
- HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letters**, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Density functional theory (DFT).** Phys. Rev, v. 136, p. B864, 1964.
- HUANG, X. *et al.* **Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods.** Journal of the American Chemical Society, ACS Publications, v. 128, n. 6, p. 2115–2120, 2006.
- JAIN, P. K.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. **Au nanoparticles target cancer.** Nano today, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 18–29, 2007.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects.** Physical review, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

LAASONEN, K. *et al.* Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. **Physical Review B**, APS, v. 47, n. 16, p. 10142, 1993.

LIU, S. *et al.* **Synthesis of monodisperse Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles with tunable size and surface plasmon resonance frequency.** Chemistry of Materials, ACS Publications, v. 23, n. 18, p. 4098–4101, 2011.

MA, H. *et al.* **The calculated dielectric function and optical properties of bimetallic alloy nanoparticles.** The Journal of Physical Chemistry C, ACS Publications, v. 124, n. 4, p. 2721–2727, 2020.

MARTIN, R. M.; ORTIZ, G. **Functional theory of extended coulomb systems.** Physical Review B, APS, v. 56, n. 3, p. 1124, 1997.

MARZARI, N. *et al.* **Thermal contraction and disordering of the Al (110) surface.** Physical review letters, APS, v. 82, n. 16, p. 3296, 1999.

MATOS, M. **Estudos das interações de Van der Waals no contexto da Teoria do Funcional da Densidade e aplicações em nanoestruturas.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2009.

MAXWELL, J. C. **A dynamical theory of the electromagnetic field.** Philosophical transactions of the Royal Society of London, The Royal Society London, n. 155, p. 459–512, 1865.

MAXWELL, J. C. **On physical lines of force.** Philosophical Magazine, Taylor Francis, v. 90, n. S1, p. 11–23, 2010.

METHFESSEL, M.; PAXTON, A. **High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals.** Physical Review B, APS, v. 40, n. 6, p. 3616, 1989.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. **Special points for brillouin-zone integrations.** Physical review B, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of the electronic structure of molecules.** Annual review of physical chemistry, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 46, n. 1, p. 701–728, 1995.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. **Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy.** In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. AIP Conference Proceedings. [S.l.] v. 577, n. 1, p. 1–20, 2001.

PINGARRÓN, J. M.; YANEZ-SEDENO, P.; GONZÁLEZ-CORTÉS, A. **Gold nanoparticlebased electrochemical biosensors.** Electrochimica Acta, Elsevier, v. 53, n. 19, p. 5848–5866, 2008.

PRANDINI, G. *et al.* **Simple code: optical properties with optimal basis functions.** Computer Physics Communications, Elsevier, v. 240, p. 106–119, 2019.

PRANDINI, G.; RIGNANESE, G.-M.; MARZARI, N. **Photorealistic modelling of metals from first principles**. Computational Materials, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–12, 2019.

PRENDERGAST, D.; LOUIE, S. G. **Bloch-state-based interpolation: An efficient generalization of the shirley approach to interpolating electronic structure**. Physical Review B, APS, v. 80, n. 23, p. 235126, 2009.

RIOUX, D. *et al.* **An analytic model for the dielectric function of Au, Ag, and their alloys**. Advanced Optical Materials, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 176–182, 2014.

ROZA, A. Otero-de-la; JOHNSON, E. R.; LUAÑA, V. **Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids**. Computer Physics Communications, Elsevier, v. 185, n. 3, p. 1007–1018, 2014.

SCHRÖDINGER, E. **An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules**. Physical review, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.

SEHMI, H.; LANGBEIN, W.; MULJAROV, E. **Optimizing the drude-lorentz model for material permittivity: Method, program, and examples for gold, silver, and copper**. Physical Review B, APS, v. 95, n. 11, p. 115444, 2017.

SETTEN, M. V. *et al.* **The pseudodojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table**. Computer Physics Communications, Elsevier, v. 226, p. 39–54, 2018.

THOULESS, D. J. **The quantum mechanics of many-body systems**. [S.I.]: Courier Corporation, 2014.

VANDERBILT, D. **Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism**. Physical review B, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.

VERGA, L. G.; SKYLARIS, C.-K. **Dft modeling of metallic nanoparticles**. In: Frontiers of Nanoscience. [S.I.]: Elsevier, 2018. v. 12, p. 239–293.

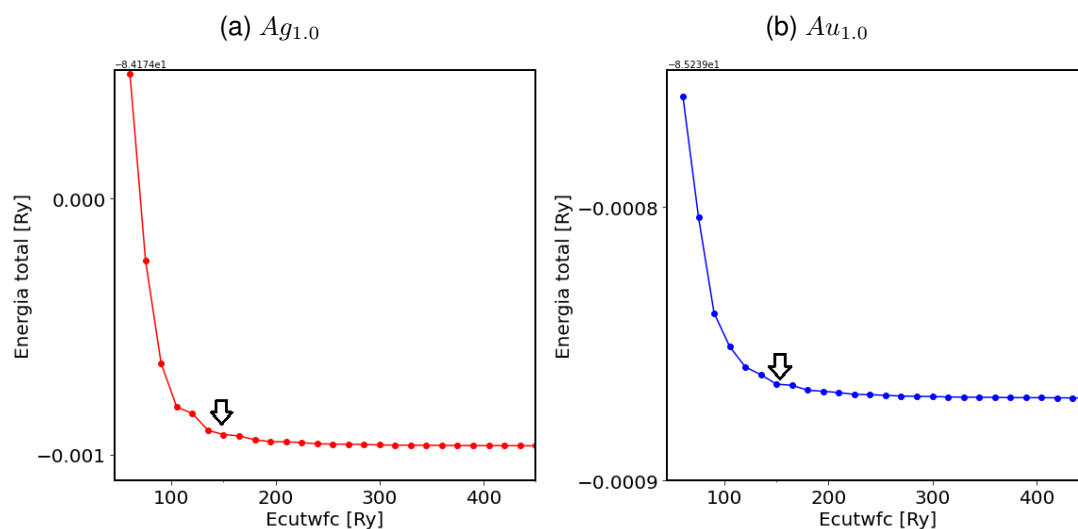
VERGA, L. G.; SKYLARIS, C.-K. **Dft modeling of metallic nanoparticles**. In: Frontiers of Nanoscience. [S.I.]: Elsevier, 2018. v. 12, p. 239–293.

WOOTEN, F. **Optical properties of solids**. [S.I.]: Academic press, 2013. YU, M.; TRINKLE, D. R. Accurate and efficient algorithm for bader charge integration. The Journal of chemical physics, American Institute of Physics, v. 134, n. 6, p. 064111, 2011.

APÊNDICE A

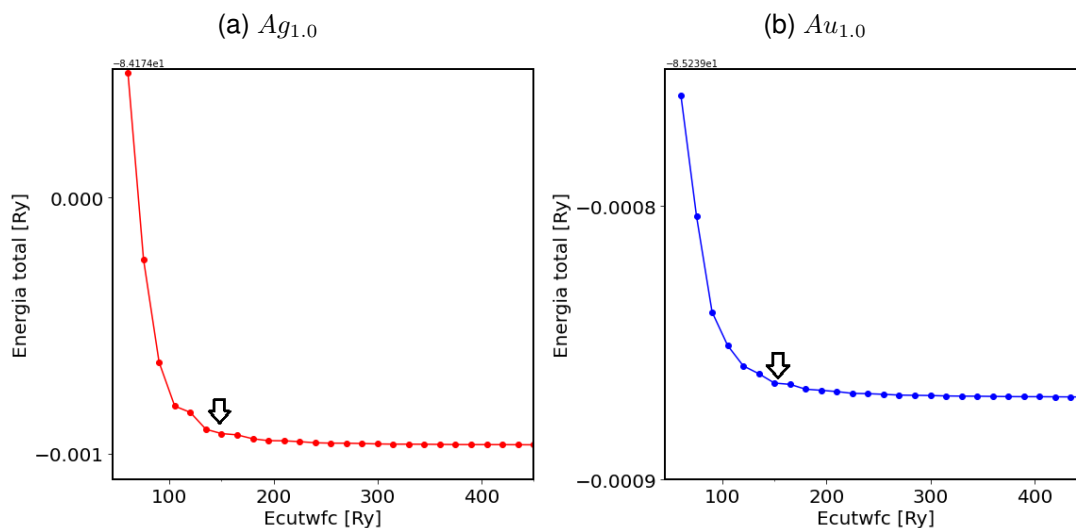
Neste apêndice, mostramos os resultados obtidos para otimização dos valores E_{cutwfc} , E_{cutrho} e pontos K .

Figura 26 – Otimização do valor E_{cutwfc} para realização dos procedimentos PW_{scf} do Quantum Espresso. A partir de (a), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de prata será 150 Ry. A partir de (b), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de ouro será 150 Ry. Para a realização dos cálculos, foram utilizados valores de $E_{cutrho} = 1800$ Ry e $K = 4$.



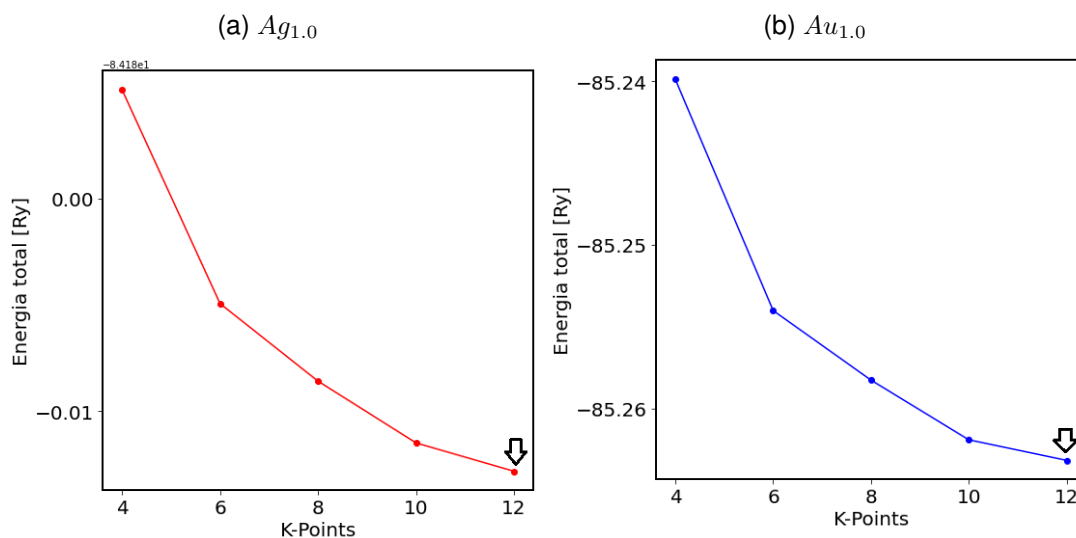
Fonte: Do autor.

Figura 27 – Otimização do valor E_{cutrho} para realização dos procedimentos PW_{scf} do Quantum Espresso. A partir de (a), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de prata será 150 Ry. A partir de (b), concluímos que o valor otimizado para a simulação de um átomo de ouro será 600 Ry. Para a realização dos cálculos, foram utilizados valores de $E_{cutwfc} = 150$ Ry e $K = 4$.



Fonte: Do autor.

Figura 28 – Otimização da rede de pontos K para realização dos procedimentos PW_{scf} do Quantum Espresso. A partir de (a) e de (b), concluímos que o valor otimizado para a simulação tanto de um átomo de prata quanto para um átomo de ouro será $K = 12$. Para a realização dos cálculos, foram utilizados valores de $E_{cutwfc} = 135$ Ry e $E_{cutwfc} = 1810$ Ry



Fonte: Do autor.

APÊNDICE B

O programa abaixo mostra um exemplo do arquivo de entrada do QE para a realização do cálculo autoconsistente.

Listing 1 – Exemplo de arquivo de entrada para execução do cálculo autoconsistente usando o Quantum Espresso (GIANNOZZI *et al.*

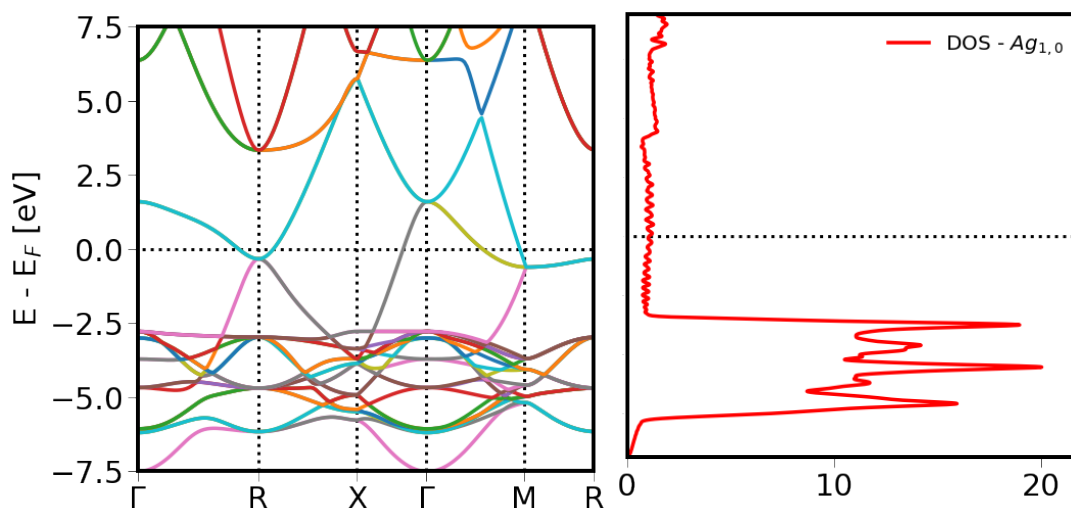
```
1 &CONTROL
2   title = 'AgAu5050' ,
3   calculation = 'scf' ,
4   outdir = '/home/anibalbeze/scratch/50504/' ,
5   pseudo-dir = '/home/anibalbeze/simul/HIAGO/50504/pseudo' ,
6   prefix = '50504' ,
7   verbosity = 'high' ,
8   tstress = .true. ,
9   tprnfor = .true. ,
10  etot-conv-thr = 0.5d-05,
11  forc-conv-thr = 0.2d-03,
12 /
13
14 &SYSTEM
15  ibrav = 0,
16   cellldm(1) = 7.72085403d0,
17   nat = 4,
18   ntyp = 2,
19   ecutwfc = 200.0,
20   ecutrho = 800.0 ,
21   occupations = 'smearing' ,
22   degauss = 0.010d0 ,
23   smearing = 'marzari-vanderbilt' ,
24 /
25
26 &ELECTRONS
27   electron-maxstep = 1000,
28   conv-thr = 1d-12 ,
29   mixing-beta = 0.75d0 ,
30 /
31
32 &IONS
33   ion-dynamics = 'bfgs' ,
```

```
34 /
35
36 &CELL
37     cell-dynamics = 'bfgs' ,
38 /
39
40 ATOMIC-SPECIES
41     Ag 107.86800 Ag-SR.upf
42     Au 196.96700 Au-SR.upf
43
44 CELL PARAMETERS alat
45     1.008115704 0.000437738 0.000160689
46     -0.000783397 1.027298014 -0.000783397
47     0.000160689 0.000437738 1.008115704
48
49 ATOMIC POSITIONS crystal
50     Au 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
51     Ag 0.503885966 0.514288248 0.000022208
52     Au 0.504315642 0.000947966 0.504315642
53     Ag 0.000022208 0.514288248 0.503885966
54
55 K POINTS automatic
56     16 16 16 0 0 0
```

APÊNDICE C

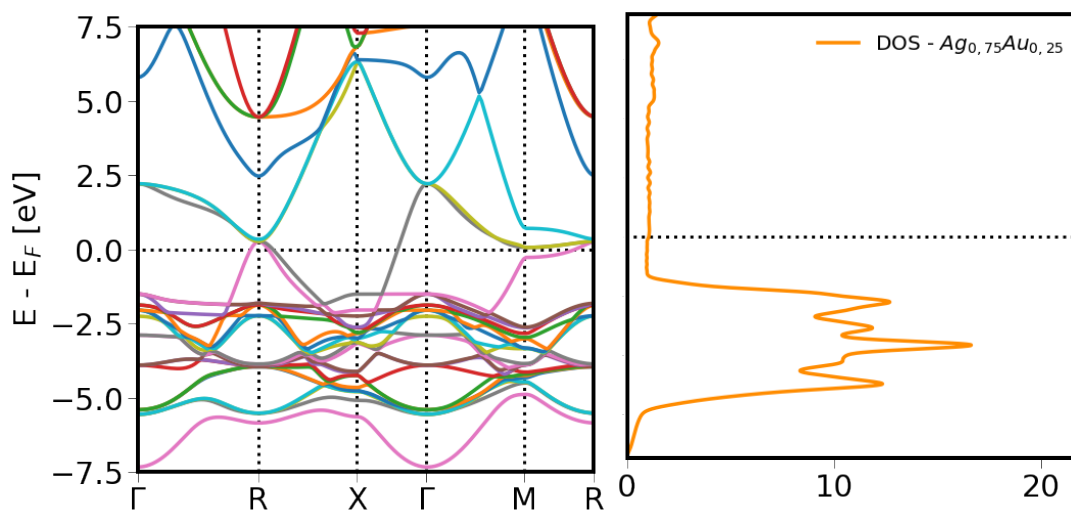
As figuras 29, 30, 31, 32 e 33 relacionam a estrutura de bandas e a densidade de estados para todas as estruturas analisadas.

Figura 29 – Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Ag_{1,0}$.



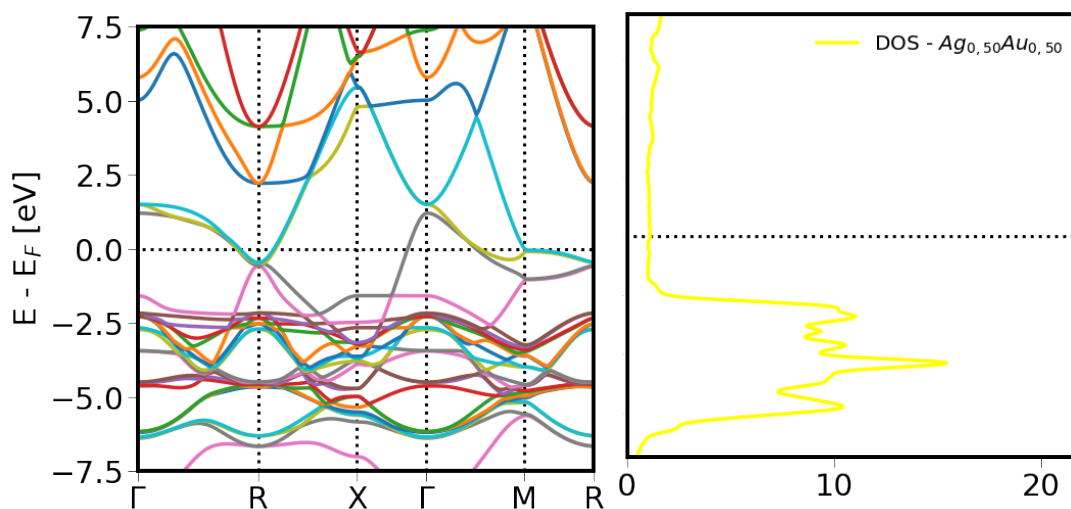
Fonte: Do autor.

Figura 30 – Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Ag_{0,75}Au_{0,25}$.



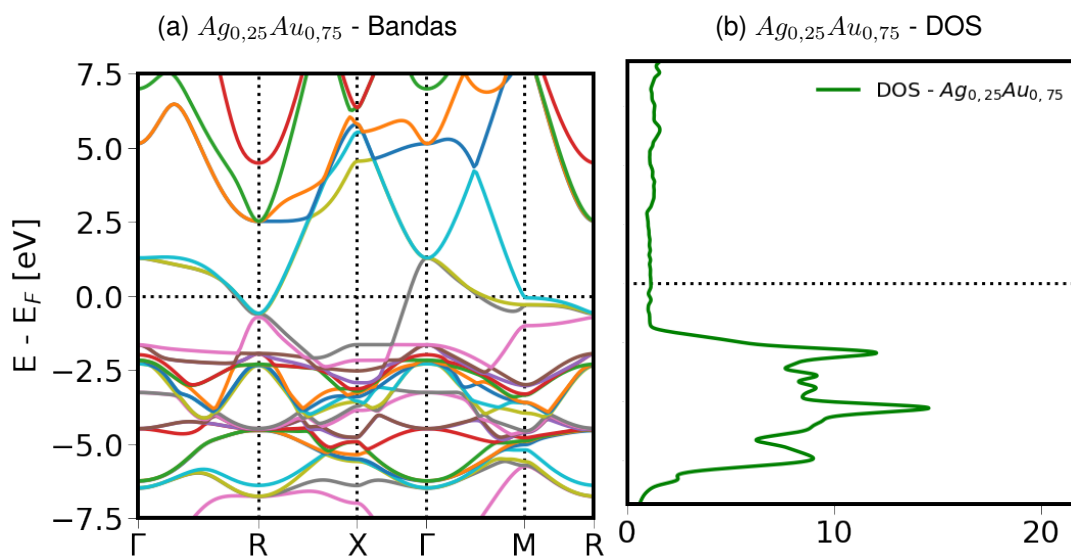
Fonte: Do autor.

Figura 31 – Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 Kelvin para $Ag_{0,50}Au_{0,50}$.



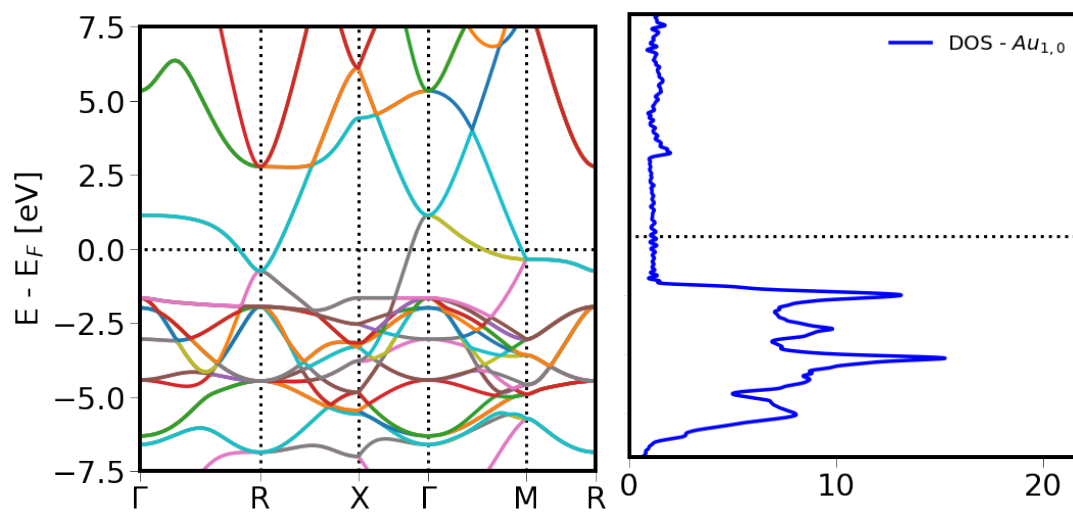
Fonte: Do autor.

Figura 32 – Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Ag_{0,25}Au_{0,75}$.



Fonte: Do autor.

Figura 33 – Estrutura de bandas e densidade de estados calculada a temperatura 0 K para $Au_{1,0}$.

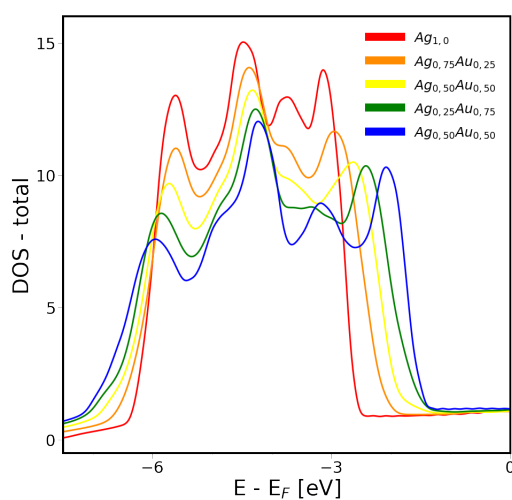


Fonte: Do autor.

APÊNDICE D

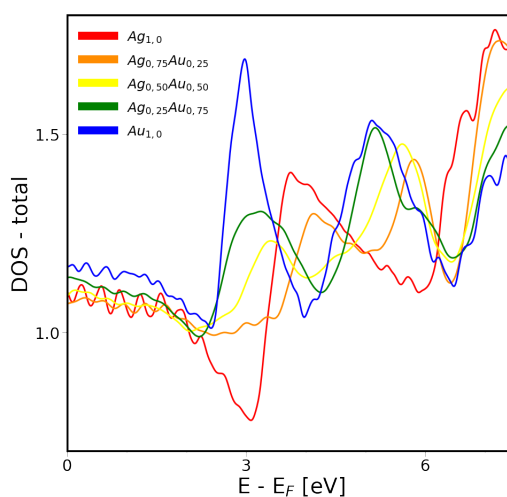
A densidade de estados foi apresentada (figuras 34, 36 e 35) em faixas de energia separadas a fim de facilitar a compreensão das transições.

Figura 34 – Densidade de estado total para todas as concentrações para valores de energia entre $-7,5$ eV e 0 eV.



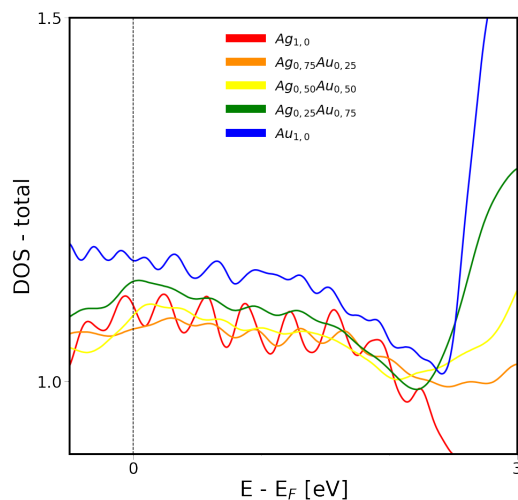
Fonte: Do autor.

Figura 35 – Densidade de estado total para todas as concentrações para valores de energia entre 0 eV e $7,5$ eV.



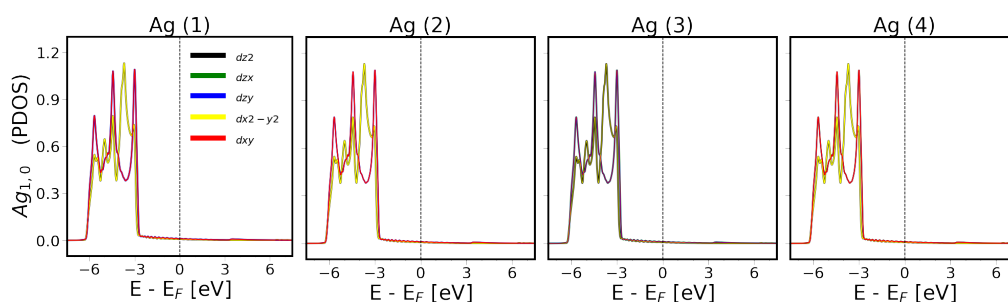
Fonte: Do autor.

Figura 36 – Densidade de estado total para todas as concentrações para valores de energia entre $-0,5$ eV e 3 eV.



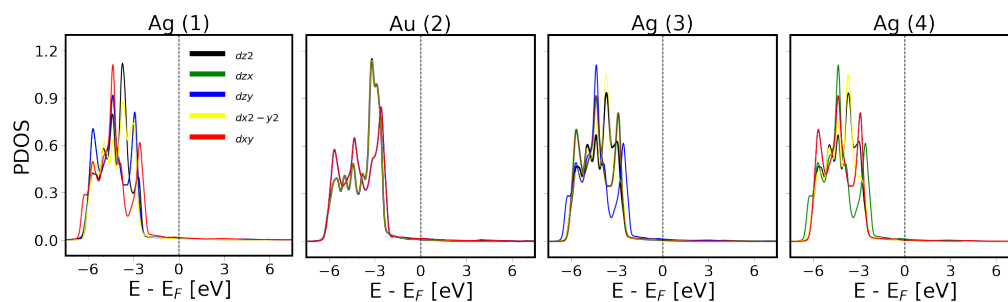
Fonte: Do autor.

Figura 37 – (a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{1,0}$.



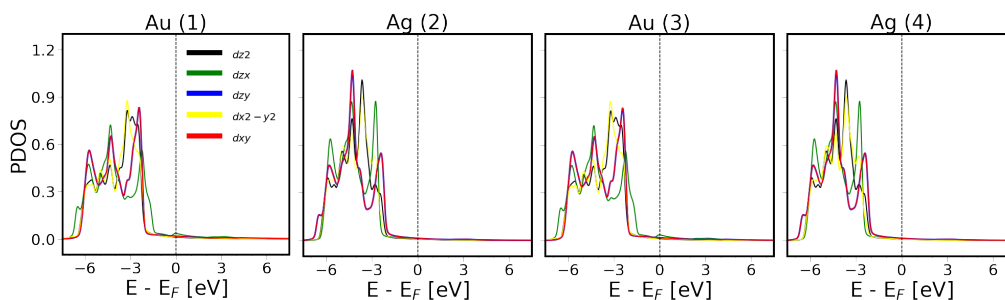
Fonte: Do autor.

Figura 38 – (a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{0,75}Au_{0,25}$.



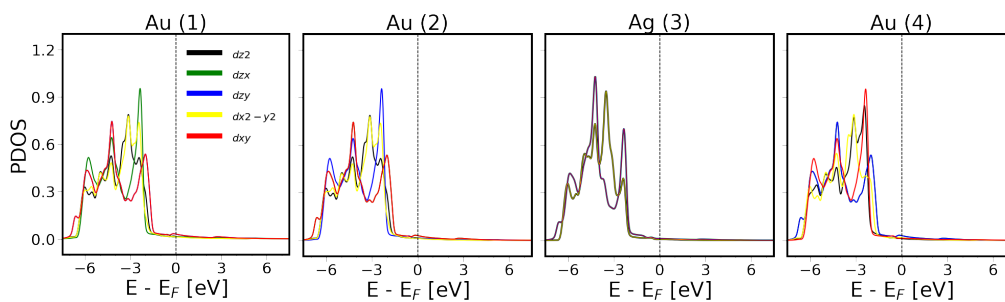
Fonte: Do autor.

Figura 39 – (a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{0.50}Au_{0.50}$.



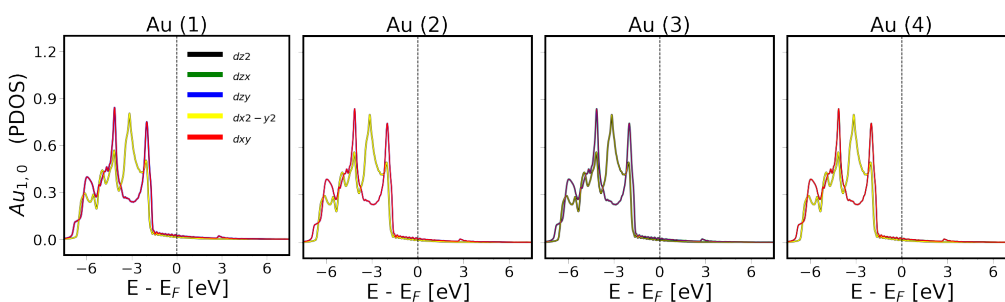
Fonte: Do autor.

Figura 40 – (a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Ag_{0.25}Au_{0.75}$.



Fonte: Do autor.

Figura 41 – (a-d) Contribuição parcial do orbital d para cada átomo a estrutura $Au_{1,0}$.

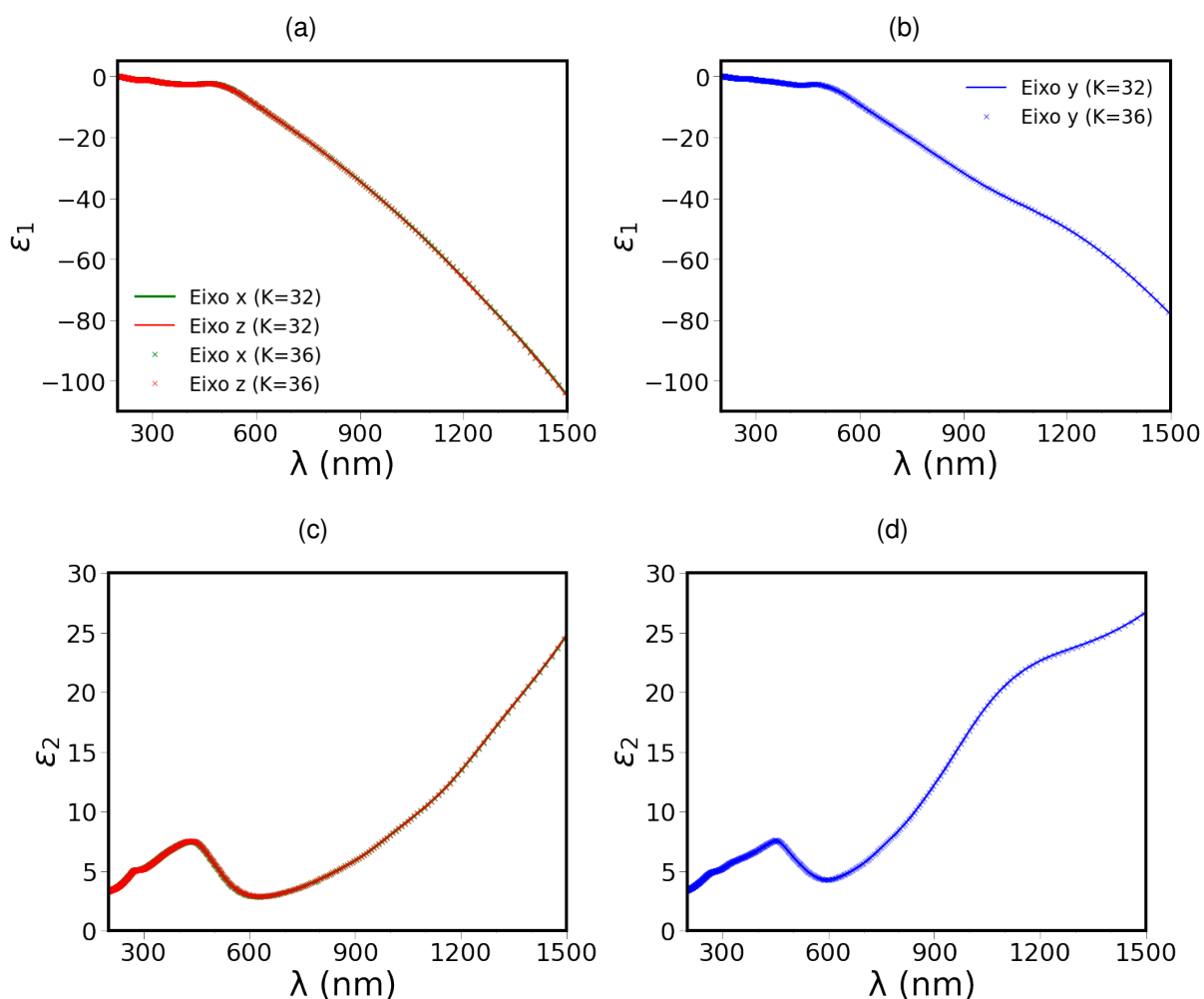


Fonte: Do autor.

APÊNDICE E

A figura 42 mostra os resultados obtidos para a função dielétrica por meio do software *simple* do QE.

Figura 42 – Parte real da função dielétrica aplicada obtida por meio do *simple.x* para redes de pontos K=32 e K=36, evidenciando a estabilização dos resultados e presença da anisotropia entre o eixo y e os demais eixos.



Fonte: Do autor.