

**Estudo de Defeitos em Camadas de Grafeno  
usando Dinâmica Molecular por Primeiros Princípios**

*Sabrina Silva Carara*

Sabrina Silva Carara

**Estudo de Defeitos em Camadas  
de Grafeno usando Dinâmica Molecular  
por Primeiros Princípios**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL  
2006

**Estudo de Defeitos em Camadas  
de Grafeno usando Dinâmica Molecular  
por Primeiros Princípios**

Sabrina Silva Carara

Orientador: Prof. Hélio Chacham

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Física da Universidade Federal de Minas Gerais em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Belo Horizonte, MG, Brasil

2006

*Dedico esta dissertação*

*a meu filho, pelo carinho que recebi e  
pelo incentivo a mais que adquiri na  
busca de meus objetivos.*

# AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e conforto nos momentos difíceis dos quais mais precisei.

A meus pais e irmãos pelo total apoio e por sempre incentivar-me na busca de meus objetivos.

Ao professor Hélio Chacham, pela amizade, paciência e orientação, apontando as falhas e sugerindo outros caminhos a seguir.

Aos professores Ricardo Wagner Nunes, Mário Sérgio Mazzoni e José Rachid Mohallem, pela formação acadêmica e pelo exemplo profissional.

Aos professores Orimar Antonio Battistel e Paulo Sérgio Guimarães que foram responsáveis por hoje eu estar aqui.

Aos vários professores que tive nesses vários anos de estudo, pela formação escolar.

Aos colegas do grupo de estrutura eletrônica da UFMG e da UFSM, pela amizade e apoio.

Aos amigos de república Fernanda, Gabriela, Virgínia e Elisângela, pela amizade e agradável convivência.

Às minhas amigas inseparáveis da militância, Adriana e Flávia, pelos vários momentos de diversão.

Ao Moisés, por sua ajuda constante que resolveram muitos de meus problemas computacionais.

Ao Ricardo Kagimura, pelos arquivos em  $\text{\LaTeX}$  e pela ajuda na utilização destes.

Aos amigos Tathiana, Simone, Denise, Vivienne, Rosângela, Kelly, Aline, Gilson, Alex, Leozim, Cacá, Júlia, Clarissa, Olavo, Alexandre, César, Márcio, Bira, Wallon, Eduardo, Tallarico e aos vários colegas, pelos momentos de distração.

Aos meus amigos gaúchos, pelo fornecimento da legítima erva-mate para o meu chimarrão.

À Shirley (biblioteca), tia Maria (café) e secretaria da Pós-graduação, pelos excelentes serviços prestados.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

# RESUMO

No presente trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais de alguns defeitos estáveis em Grafeno encontrados em cálculos de dinâmica molecular por primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade com a aproximação do pseudopotencial, para o comportamento do efeito de “*Knock-on*” sobre os átomos de carbono numa camada de Grafeno.

Através de nossos cálculos, observamos a formação de um defeito estável conhecido como par adátomo-vacância em uma de nossas simulações. A energia de formação deste defeito é de 10,4 eV. O defeito apresentou uma polarização de spin total nula e poucas alterações na densidade de estados no nível de Fermi. Outro defeito estável encontrado foi a monovacância. Este apresentou alterações significativas na densidade de estados no nível de Fermi, resultando em uma possível criação de estados magnéticos devido ao momento de dipolo magnético total não-nulo. Estudos teóricos recentes têm mostrado que alguns defeitos em camadas de Grafeno podem induzir magnetismo, concordando com o que foi previsto em nosso trabalho.

A caracterização de outros defeitos como a formação de adsorção de um átomo de carbono ou de uma cadeia pequena de átomos de carbono em camadas de Grafeno, com ou sem vacâncias, também será mostrada neste trabalho.

# ABSTRACT

In the present work, we investigate electronic and structural properties of some stable defects in graphene found in first-principles molecular dynamics calculations for Knock-on atom displacements in graphene layers. The calculations were based on the Density Functional Theory and the Pseudopotential Approximation.

In our calculations, we observe the formation of a defect known as an adatom-vacancy pair in one of our simulations. The formation energy of this defect is 10.4 eV. This defect shows no net spin polarization and the density of states of an adatom-vacancy pair shows few changes in the Fermi level. Other stable defect found was a mono-vacancy, showing meaningful changes in the density of states in the Fermi level in comparison with the pure system, resulting in possible creation of magnetic states due to a non-null net magnetic dipole momentum. Recent theoretical studies have showed that some defects in graphene layers can induce magnetism, consistent with our results.

The characterization of other atomic defects as adsorption of a carbon atom or a small chain of carbon atoms in graphene layers with or without vacancies is also shown in this work.

# Índice

---

<b>1</b>	<b>Apresentação</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>3</b>
2.1	Sistemas Multieletrônicos . . . . .	3
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
2.3	O Método Variacional . . . . .	7
2.4	A Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	7
2.4.1	Introdução . . . . .	7
2.4.2	A Densidade Eletrônica . . . . .	8
2.4.3	O Modelo de Thomas-Fermi . . . . .	9
2.4.4	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	12
2.4.5	O formalismo de Kohn-Sham . . . . .	16
2.4.6	Aproximações para o funcional de troca-correlação . . . . .	22
2.5	A Teoria de Pseudopotenciais . . . . .	26
2.6	O Método LCAO . . . . .	32
2.7	Implementação do Método ab-initio . . . . .	33
2.8	Métodos de Simulação Computacional . . . . .	37
2.8.1	Introdução . . . . .	37
2.8.2	Aspectos Gerais de uma Simulação Computacional . . . . .	38
2.8.3	O Método de Dinâmica Molecular . . . . .	40



<b>3</b>	<b>Estudo de Defeitos em Camadas de Grafeno usando Dinâmica Molecular por Primeiros Princípios</b>	<b>45</b>
3.1	Introdução . . . . .	45
3.2	Metodologia . . . . .	46
3.3	Resultados . . . . .	47

# Lista de Figuras

---

3.1	Observação in situ da formação de uma vacância em uma camada de Grafeno.	45
3.2	Observação in situ da formação de um par adátomo-vacância. . . . .	46
3.3	Geometria da célula unitária de Grafeno com 18 átomos. . . . .	47
3.4	Formação de uma mono-vacância. . . . .	48
3.5	Gráfico da distância percorrida e da energia eletrônica total em função do tempo. . . . .	49
3.6	Formação de filamentos de carbono. . . . .	50
3.7	Gráfico da distância percorrida e da energia eletrônica total em função do tempo. . . . .	50
3.8	Geometria da célula unitária de Grafeno com 32 átomos. . . . .	51
3.9	Geometria da camada de Grafeno para um ângulo de 70 graus. . . . .	51
3.10	Trajetória no espaço de fase para três colisões distintas. . . . .	52
3.11	Trajetória no espaço de fase para as cargas positiva, negativa e neutra. . .	53
3.12	Formação de um par adátomo-vacância. . . . .	53
3.13	Otimização de um par adátomo-vacância. . . . .	53
3.14	Densidade de estados de um par adátomo-vacância. . . . .	54
3.15	Geometria otimizada da camada de Grafeno contendo uma mono-vacância.	55
3.16	Densidade de estados de uma mono-vacância. . . . .	55
3.17	Gráfico da energia total <i>versus</i> coordenada $z$ . . . . .	56
3.18	Geometria otimizada da adsorção de um átomo de carbono na camada de Grafeno. . . . .	56

3.19	Densidade de estados da adsorção de um átomo de carbono na camada de Grafeno. . . . .	57
3.20	Geometria otimizada da adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno. . . . .	57
3.21	Densidade de estados da adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno. . . . .	58
3.22	Geometria otimizada da adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno com uma mono-vacância. . . . .	58
3.23	Densidade de estados da adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno com uma mono-vacância. . . . .	59

# Capítulo 1

---

## Apresentação

Esta dissertação apresenta métodos teóricos de física quântica de uso atual no estudo de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. Nosso objetivo é que este trabalho sirva como uma referência para estudantes de pós-graduação em Física, Química, Engenharia ou Biologia Molecular.

O tema deste trabalho pode ser classificado como física computacional de ciências dos materiais, englobando a física de moléculas e a de sólidos. Atualmente sabemos que físicos, químicos e biólogos moleculares têm usado as mesmas ferramentas computacionais para compreensão e solução de muitos de seus problemas o que torna difícil definir uma fronteira dessas áreas. Desde a última década, o interesse pela Nanociência vem recebendo uma atenção especial em várias áreas do conhecimento destacando-se a Física, a Química, a Biologia e a Engenharia de Materiais. Associada a estas áreas, a simulação computacional vem adquirindo importância cada vez maior. Na realidade, a simulação computacional pode ser aplicada não só a sistemas conhecidos, proporcionando um entendimento mais profundo e abrindo novos horizontes para os problemas, mas também a projetos de materiais virtuais capazes de serem fabricados para uso específico.

Baseado nisso, apresentamos no *Capítulo 2* todos os métodos teóricos empregados neste trabalho. Neste capítulo nós desenvolvemos, de forma resumida, a formulação de sistemas multieletrônicos, aproximação de Born-Oppenheimer, teorema variacional, teoria do funcional da densidade, incluindo os dois teoremas de Hohenberg-Kohn, o formalismo de Kohn-Sham e algumas aproximações para o funcional de troca-correlação, teoria de pseudopotenciais, método LCAO, implementação do método *ab-initio* e métodos de simulação computacional, onde discutimos brevemente os métodos de dinâmica molecular. No *Capítulo 3* apresentamos inicialmente uma breve discussão a respeito de alguns trabalhos teóricos recentes na área de formação de defeitos estáveis em camadas de Grafeno e posteriormente apresentamos os nossos resultados.

No *Capítulo 3* apresentamos os resultados obtidos através de cálculos de dinâmica molecular por primeiros princípios para o comportamento do efeito de “*Knock-on*”, ou seja, uma colisão de um feixe de elétrons, sobre os átomos de carbono numa camada de Grafeno, investigando a formação de defeitos estáveis como pares pentágono-heptágono, átomos adicionados, mono-vacâncias e multi-vacâncias. Através de nossos cálculos observamos

a formação de um defeito conhecido como par adátomo-vacância em uma de nossas simulações. Este defeito consiste de um átomo de carbono adicionado, perpendicular ao plano. A energia de formação deste defeito nos mostrou que a formação de um par adátomo-vacância não é muito favorável. Tal defeito apresentou uma polarização de spin total nula e poucas alterações na densidade de estados no nível de Fermi. Outro defeito estável encontrado foi a mono-vacância. Este apresentou alterações significativas na densidade de estados no nível de Fermi e uma polarização de spin total não-nula, resultando em uma possível criação de estados magnéticos devido ao momento de dipolo magnético total não-nulo. Estudos teóricos recentes [47] têm mostrado que alguns defeitos em camadas de Grafeno podem induzir magnetismo, concordando com o que foi obtido em nosso trabalho. A caracterização de outros defeitos como a formação de adsorção de um átomo de carbono ou de uma cadeia pequena de átomos de carbono em camadas de Grafeno com ou sem vacâncias também será mostrada neste trabalho.

Finalmente, apresentamos as conclusões deste trabalho e futuras perspectivas para o doutorado.

# Capítulo 2

---

## Metodologia

### 2.1 Sistemas Multieletrônicos

A equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística [1] para uma molécula poliatômica [2] composta por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{\mathcal{H}}$  é o operador hamiltoniano total da molécula na ausência de campos elétricos ou magnéticos,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda do sistema,  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  e  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O hamiltoniano, em unidades atômicas, é dado por:

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

Aqui, A e B denotam os  $M$  núcleos,  $i$  e  $j$  denotam os  $N$  elétrons do sistema,  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos dos núcleos A e B,  $M_A$  é a massa do núcleo A. A equação (2.2) pode ser escrita numa forma mais simplificada:

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

onde  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética eletrônica,  $\hat{T}_n$  é o operador energia cinética nuclear,  $\hat{V}_{en}$  é o operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo,  $\hat{V}_{ee}$  é o operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron e  $\hat{V}_{nn}$  é o operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo.

Existe um certo número de teorias quânticas para tratar sistemas moleculares [3]. Uma das teorias mais usadas é a *teoria do orbital molecular*. A teoria do orbital molecular é uma

extensão das idéias de Bohr onde existe uma função de onda para cada elétron, conhecido como *orbital* e a composição destas forma a função de onda total dos N elétrons. Ela foi desenvolvida originalmente por Hartree, Slater, Roothaan e muitos outros, resultando no prêmio Nobel conferido a Robert S. Mulliken em 1966.

Então, seja  $\psi_i(\vec{r}^\mu) = \psi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$  o orbital molecular (O. M.) onde  $(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$  representam as coordenadas do elétron  $\mu$  e  $i$  indica o estado eletrônico. A consideração do spin resulta no spin-orbital molecular (S. O. M.), definido por:

$$\psi_i(q^\mu) = \psi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)\xi(S^\mu) = \psi_i^\mu \xi^\mu, \quad (2.4)$$

onde:

$$\xi(S^\mu) = \begin{cases} \alpha(\mu) & \uparrow \\ \beta(\mu) & \downarrow \end{cases} \quad (2.5)$$

e  $q$  é a coordenada generalizada que engloba a coordenada espacial  $\vec{r}$  e a coordenada de spin  $S$ .

Para estudar o caso geral de um sistema multieletrônico deve-se conhecer a forma apropriada da função de onda deste sistema com N elétrons que satisfaz o princípio de antissimetria (também conhecido como *princípio de exclusão de Pauli*). Primeiro, note que a forma funcional da função de onda total como o produto de spins-orbitais (onde cada spin-orbital é igual ao produto de uma função espacial e uma função de spin) é inapropriada já que a troca de qualquer par de elétrons não resulta no negativo da função de onda conforme diz o princípio de antissimetria:

$$\Psi = \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \cdots \psi_N^{(N)}. \quad (2.6)$$

Esta formulação da função de onda é conhecida como *produto de Hartree*. A conclusão da descrição do produto de Hartree é que a probabilidade de encontrar um elétron em um ponto particular no espaço é independente da probabilidade de encontrar qualquer outro elétron neste mesmo ponto no espaço. Na verdade, sabe-se que os movimentos dos elétrons são correlacionados. Além disso, o produto de Hartree assegura que elétrons específicos ocupem orbitais específicos, enquanto o princípio de antissimetria exige que os elétrons são indistinguíveis. Portanto, um determinante é a forma mais conveniente para escrever a função de onda multieletrônica que satisfaz o princípio de antissimetria. Em geral, se temos N elétrons em spin-orbitais  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$  então uma forma aceitável da

função de onda é:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_2^{(1)} & \cdots & \psi_N^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \cdots & \psi_N^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{(N)} & \psi_2^{(N)} & \cdots & \psi_N^{(N)} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

O fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  da equação acima assegura que a função de onda total é normalizada. Esta forma funcional da função de onda é conhecida como *determinante de Slater* e é a forma mais simples de uma função de onda orbital que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, o qual postula que dois elétrons quaisquer não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos, ou seja, cada orbital espacial pode acomodar somente dois elétrons de spins opostos.

## 2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger pode ser simplificada se levarmos em conta as diferenças entre as massas do núcleo e do elétron. Esta é a hipótese básica da *separação de Born-Oppenheimer* [4], ou seja, a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos. Esta é uma boa aproximação na qual considera-se que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos.

Dentro desta aproximação, o termo de energia cinética nuclear  $\hat{T}_n$  nas equações (2.2) e (2.3) é muito menor que os outros termos (pois  $M_A \rightarrow \infty$ ) e portanto pode ser desprezado. Além disso, o termo de energia potencial devido a repulsão núcleo-núcleo  $\hat{V}_{nn}$  é meramente uma constante. Então o hamiltoniano total do sistema molecular, dentro da *Aproximação de Born-Oppenheimer*, é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{\mathcal{H}}_{ele} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.8)$$

onde :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (2.9)$$

é o hamiltoniano eletrônico.



Uma das propriedades de  $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$  é que  $[\hat{\mathcal{H}}_{ele}, \vec{R}] = 0$ , o que significa que  $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$  e  $\vec{R}$  podem ser diagonalizados simultaneamente e assim os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para posições nucleares particulares  $\vec{R}$ , isto é

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele}\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R})\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.10)$$

onde  $\Phi_i(\vec{r}; \vec{R})$  é a função de onda eletrônica, tendo  $\vec{R}$  como parâmetro, e  $\varepsilon_i(\vec{R})$  é a respectiva energia eletrônica. A energia total da molécula poliatômica  $E_i(\vec{R})$ , autovalor de  $\hat{\mathcal{H}}_T$  para a molécula com os núcleos fixos, inclui a constante de repulsão nuclear da seguinte forma :

$$E_i(\vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}. \quad (2.11)$$

Um fato a observar é que a função de onda eletrônica e a respectiva energia eletrônica dependem parametricamente de  $\vec{R}$ . Assim, é possível expandir a função de onda completa  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ , usando o conjunto completo das autofunções de  $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$ , sob a forma:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i \phi_i(\vec{R})\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.12)$$

onde  $\phi_i(\vec{R})$  é a função de onda nuclear que depende explicitamente de  $\vec{R}$ .

Para o movimento dos núcleos, mostra-se [2] que  $E_i(\vec{R})$ , que é função das coordenadas nucleares, é a energia potencial efetiva, obtida a partir da solução do hamiltoniano eletrônico (2.11), para o hamiltoniano nuclear, logo:

$$\hat{\mathcal{H}}_{nucl} = \hat{T}_n + E_i(\vec{R}), \quad (2.13)$$

de tal forma que a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos na molécula é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_{nucl}\phi_i(\vec{R}) = \varepsilon\phi_i(\vec{R}). \quad (2.14)$$

A importância da *Aproximação de Born-Oppenheimer* é o desacoplamento dos movimentos nuclear e eletrônico, sendo este o primeiro passo em qualquer aplicação de mecânica quântica a moléculas e sólidos. A partir de agora, somente o problema eletrônico será considerado e os subscritos “*ele*” serão omitidos.

## 2.3 O Método Variacional

Com o método variacional é possível encontrarmos a energia aproximada para o estado fundamental de um sistema quântico que se deseja estudar, com hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$ , desde que uma função de onda qualquer, que obedeça as condições de ortonormalização desse sistema quântico, seja dada. Isto pode ser feito através do princípio de que o valor esperado da hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$ , em qualquer estado  $|\psi\rangle$ , é um limite superior para a energia exata do estado fundamental  $\varepsilon_0$ , ou seja:

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq \varepsilon_0. \quad (2.15)$$

Se o estado  $|\psi\rangle$ , representando a função de onda do sistema, é normalizado,  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ , obtemos  $\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle \geq \varepsilon_0$ . O sinal de igualdade é válido somente para a função de onda exata do estado fundamental.

Na prática, escolhe-se uma função de onda tentativa aceitável, dependente de certos parâmetros ajustáveis, e calcula-se  $E[\psi]$ . Assim, quando encontrarmos os parâmetros que minimizam (2.15), teremos a função de onda e a energia do estado fundamental aproximadas do sistema. O valor esperado do hamiltoniano será tão próximo de  $\varepsilon_0$ , quanto mais próximo  $|\psi\rangle$  for da função de onda exata do estado fundamental  $|\psi_0\rangle$ .

## 2.4 A Teoria do Funcional da Densidade

### 2.4.1 Introdução

A *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) é uma teoria para a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade em átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e desde a última década tem se mostrado o método mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental. O sucesso desta teoria culminou com o Prêmio Nobel em Química em 1998, o qual foi concedido a Walter Kohn [5], o criador da DFT, e John Pople [6], o qual implementou a teoria em química computacional.

Conforme vimos anteriormente, a função de onda total  $\Psi(\vec{r})$  é o objeto fundamental da mecânica quântica de tal forma que, se  $\Psi(\vec{r})$  é conhecido, tem-se acesso a toda informação que pode ser conhecida sobre determinado estado do sistema. O problema é que a função de onda é uma quantidade que depende de  $4N$  graus de liberdade espaciais ( $3N$  graus espaciais e  $N$  graus de spin). Isto torna o tratamento computacional muito difícil. Assim,

ao invés, Pierre Hohenberg e Walter Kohn [7] sugeriram usar a densidade eletrônica do sistema  $\rho(\vec{r})$  como objeto fundamental, sendo esta dependente somente de três graus de liberdade espaciais e portanto resultando em equações no espaço tridimensional associadas a  $\rho(\vec{r})$  muito mais simples do que a equação de Schrödinger. A contribuição destes autores para a DFT foi enunciada por meio de dois teoremas em 1964. Posteriormente, um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 por W. Kohn e L. Sham [8]. Além disso, é útil lembrar que antes de 1964 as teorias na área da estrutura eletrônica da matéria eram baseadas em modelos cujo destaque será dado aos trabalhos de Thomas e Fermi em meados de 1920.

Assim, nas seções seguintes, serão vistos os *teoremas de Hohenberg-Kohn* e as *equações de Kohn-Sham*, incluindo comparações com as *equações de Thomas-Fermi*. Além disso, algumas aproximações para funcionais da densidade serão vistos em detalhe.

## 2.4.2 A Densidade Eletrônica

Em um sistema eletrônico, o número total de elétrons por unidade de volume em um dado estado é a densidade eletrônica total para este estado [9]. Tal quantidade é designada por  $\rho(\vec{r})$  e ela é definida em termos da função de onda total como a integral múltipla sobre as coordenadas de spin de todos os elétrons e sobre todas as outras coordenadas espaciais, exceto em  $\vec{r}$ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s, s_2, \dots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds \dots ds_N, \quad (2.16)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons dentro do elemento de volume  $d\vec{r}$  mas com spin arbitrário enquanto os outros  $N - 1$  elétrons possuem posições e spins arbitrários no estado representado por  $\Psi$ . Claramente  $\rho(\vec{r})$  é uma função positiva de três variáveis espaciais (x,y,z) com as propriedades de se anular no infinito e quando integrada sobre todo o volume gerar o número total de elétrons  $N$ :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.17)$$

Ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente por difração de elétrons. Uma de suas características importantes é que em qualquer posição de um átomo,  $\rho(\vec{r})$  exhibe um máximo com um valor finito, devido a força atrativa exercida pela carga positiva do núcleo. Porém, nestas posições o gradiente da densidade tem uma descontinuidade e um pico aparece. Este pico é uma consequência da singularidade na parte do hamiltoniano  $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$  quando  $r_{iA} \rightarrow 0$ . Atualmente, tem sido

reconhecido que as propriedades do pico estão intimamente relacionadas com a carga nuclear  $Z_A$  do núcleo  $A$  de acordo com:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \quad (2.18)$$

onde  $\bar{\rho}(\vec{r})$  é a média esférica de  $\rho(\vec{r})$ . Entre as outras propriedades da densidade, mencionamos seu decaimento exponencial assintótico para distâncias grandes de todos os núcleos, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|], \quad (2.19)$$

onde  $I$  é o potencial exato da primeira ionização do sistema.

### 2.4.3 O Modelo de Thomas-Fermi

O *modelo de Thomas-Fermi* é um dos modelos mais antigos na área de estrutura eletrônica. Os primeiros trabalhos foram publicados independentemente por Thomas (1927) [10] e Fermi (1928) [11], originando a formulação conhecida como *aproximação de Thomas-Fermi (TF)*. O trabalho de Thomas foi publicado em 1927 e era baseado em quatro hipóteses:

1. correções relativísticas são desprezíveis;
2. no átomo há um campo efetivo dado por um potencial  $v$ , dependente somente da distância  $r$  ao núcleo de carga nuclear  $Z$  (lembre-se que estamos utilizando unidades atômicas), tal que
 
$$\begin{cases} v \rightarrow 0 & \text{quando } r \rightarrow \infty \\ vr \rightarrow Z & \text{quando } r \rightarrow 0; \end{cases}$$
3. os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de  $h^3$ , sendo  $h$  a constante de Planck;
4. o potencial  $v$  é determinado por si próprio pela carga nuclear e por sua distribuição eletrônica.

No centro da aproximação tomada por Thomas e Fermi está um modelo estatístico quântico de elétrons que considera somente a energia cinética enquanto as contribuições das interações núcleo-elétron e elétron-elétron são tratadas de uma forma completamente clássica. Em tal modelo, Thomas e Fermi obtiveram uma expressão muito simples para

a energia cinética baseada em um gás uniforme de elétrons, ou seja, um sistema fictício de densidade eletrônica constante.

Então considere um gás de elétrons livres confinados em uma caixa cúbica de lado  $L = V^{1/3}$ . No caso do elétron livre temos a solução da equação de Schrödinger dada por ondas planas

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.20)$$

com energia

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.21)$$

Impondo as condições de contorno:

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (2.22)$$

obtém-se que  $k_x = n_x 2\pi/L$ ,  $k_y = n_y 2\pi/L$ ,  $k_z = n_z 2\pi/L$ , com  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  inteiros. Então, os vetores de onda permitidos são aqueles que no espaço dos  $\vec{k}$  são dados por múltiplos de  $2\pi/L$ . Cada ponto  $\vec{k}$  ocupa um volume  $(2\pi/L)^3$ , isto é,

$$\Omega_k = \frac{2\pi^3}{L}. \quad (2.23)$$

O volume total será o de uma esfera de raio  $k_F$ ,

$$\Omega_T = \frac{4}{3}\pi k_F^3. \quad (2.24)$$

Portanto, para o número total de elétrons  $N$ , considerando que cada estado  $\vec{k}$  tenha elétrons com spin  $\alpha$  e spin  $\beta$ , tem-se:

$$N = 2 \frac{\Omega_T}{\Omega_k} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2} \quad (2.25)$$

e a densidade eletrônica será dada por:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.26)$$

Então, Thomas e Fermi calcularam a densidade de estados  $D(\epsilon)$ , ou seja, o número de estados por unidade de energia, e por meio de integração sobre todos os estados de energia, eles encontraram uma expressão para a energia cinética deste sistema não-interagente (gás de elétrons livres):

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.27)$$

A expressão (2.27) é conhecida como o *funcional energia cinética de Thomas-Fermi* [2]. Com isto, é útil lembrar que um *funcional* é uma regra para gerar um número a partir de uma função: digamos  $F[f]$ , onde  $f$  é uma função de uma ou mais variáveis. Ou seja, um *funcional* é uma função cuja variável é uma função e é usualmente escrita com o uso de colchetes. O diferencial de um funcional é a parte da diferença  $F[f + df] - F[f]$  que depende de  $df$  linearmente. Por exemplo, se  $f = f(x)$  :

$$\delta F = \int \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (2.28)$$

de tal forma que a quantidade  $\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)}$  é a derivada funcional de  $F$  em relação a  $f(x)$  no ponto  $x$ .

É importante ressaltar que esta foi a primeira idéia que teve-se a respeito da Teoria do Funcional da Densidade conhecida como *Aproximação da Densidade Local* (LDA). Nesta aproximação, propriedades eletrônicas são determinadas como funcionais da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  para um sistema eletrônico homogêneo (gás uniforme de elétrons).

A energia total de Thomas-Fermi é a soma da energia cinética dos elétrons, a atração núcleo-elétron e a repulsão elétron-elétron, ou seja,

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.29)$$

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.30)$$

onde:

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}, \quad r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \quad v(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} \quad (2.31)$$

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.32)$$

Este é o funcional energia da *teoria de Thomas-Fermi* de um átomo.

## 2.4.4 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O modelo de Thomas-Fermi não gera bons resultados quando aplicado a átomos ou moléculas já que eles assumiram uma forma muito simplificada para a energia cinética, e os termos de troca e correlação eletrônica são desprezados. Porém, a situação muda com a publicação do artigo de Hohenberg e Kohn em 1964 [7]. Estes autores postularam dois teoremas fundamentais mostrando que a energia do estado fundamental e outras propriedades de um sistema são unicamente definidas pela densidade eletrônica. Além disso, Hohenberg e Kohn mostraram que o modelo de Thomas-Fermi pode ser considerado uma aproximação da teoria exata chamada *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT).

Vamos recordar que o hamiltoniano eletrônico de um sistema de muitos elétrons, dentro da Aproximação de Born-Oppenheimer, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.33)$$

onde:

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.34)$$

A equação (2.33) pode ser escrita de forma equivalente:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.35)$$

A energia de repulsão núcleo-núcleo  $V_{nn}$  é dada por:

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}, \quad (2.36)$$

tal que a energia total do sistema  $W$  é igual a:

$$W = E + V_{nn}. \quad (2.37)$$

Através do método variacional pode-se determinar tanto a função de onda quanto a energia total do estado fundamental do sistema minimizando o funcional energia  $E[\Psi]$  em relação a  $\Psi$ , ou seja,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (2.38)$$

Para um sistema de  $N$  elétrons, o potencial externo  $v(\vec{r})$  fixa completamente o hamiltoniano eletrônico da equação (2.33). Então  $N$  e  $v(\vec{r})$  determinam todas as propriedades do estado fundamental (não-degenerado) pois o potencial define a estrutura nuclear para um sistema, o qual junto com o número de elétrons determinam todas as propriedades eletrônicas. Porém, ao invés de  $N$  e  $v(\vec{r})$ , o 1<sup>o</sup> *teorema de Hohenberg-Kohn* postula o uso da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  como variável básica da DFT.

**1<sup>o</sup> Teorema :** *O potencial externo  $v(\vec{r})$  é determinado pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva.*

Como  $\rho(\vec{r})$  determina o número de elétrons, segue que  $\rho(\vec{r})$  também determina a função de onda do estado fundamental  $\Psi$  e todas as outras propriedades eletrônicas do sistema. Ou seja, o número de elétrons  $N$  é definido como um funcional da densidade eletrônica através da expressão:

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.39)$$

Para provar o 1<sup>o</sup> *teorema de Hohenberg-Kohn* vamos usar o método de prova por contradição, ou seja, a prova por absurdo. Para isto, vamos supor que existem dois potenciais externos  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$ , diferindo por mais de uma constante, que dão a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  para o estado fundamental. Com isto, teremos dois hamiltonianos  $\hat{\mathcal{H}}$  e  $\hat{\mathcal{H}}'$  e duas funções de onda normalizadas  $\Psi$  e  $\Psi'$  diferentes. Então, tomando  $\Psi'$  como uma função de onda tentativa para o problema  $\hat{\mathcal{H}}$  temos:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' + \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle \quad (2.40)$$

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle \quad (2.41)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Considerando agora  $\Psi$  como uma função de onda tentativa para o problema  $\hat{\mathcal{H}}'$  temos:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \quad (2.43)$$

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \quad (2.44)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.45)$$



Adicionando as equações (2.42) e (2.45) encontramos a seguinte expressão:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.46)$$

Note que isto é uma contradição matemática e portanto, não podem existir dois potenciais externos diferentes que gerem a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  para o estado fundamental. Então,  $\rho(\vec{r})$  determina  $N$  e  $v(\vec{r})$  e todas as propriedades do estado fundamental como, por exemplo, a energia cinética  $T_e[\rho]$ , a energia potencial  $V[\rho]$  e a energia total  $E[\rho]$ . Assim, considerando  $\rho_0(\vec{r})$  como a densidade eletrônica do estado fundamental pode-se resumir o 1<sup>o</sup> teorema de Hohenberg-Kohn como:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0. \quad (2.47)$$

A energia total eletrônica do estado fundamental, em termos de suas componentes, é dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.48)$$

É conveniente neste ponto separar esta expressão de energia em partes que dependem do sistema, isto é, a energia potencial devido a atração núcleo-elétron,  $V_{ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$ , e em partes que são universais no sentido que sua forma é independente de  $N$ ,  $R_A$  e  $Z_A$ :

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{\text{válido universalmente}} + \underbrace{\int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}}_{\text{dependente do sistema}}. \quad (2.49)$$

Colocando as partes independentes do sistema dentro de uma nova quantidade, o *Funcional de Hohenberg-Kohn*  $F_{HK}[\rho]$ , chega-se em:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.50)$$

que define  $F_{HK}[\rho]$ . Em outras palavras, o funcional de Hohenberg-Kohn é construído a partir do valor esperado da soma dos operadores energia cinética e repulsão elétron-elétron com a função de onda do estado fundamental  $\Psi$  (isto é,  $\Psi$  é, entre todas as funções de onda que geram  $\rho$ , a única que gera a menor energia),

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.51)$$

Uma vez que se tem uma forma explícita (aproximada ou exata) para  $F_{HK}[\rho]$ , pode-se aplicar este método para qualquer sistema já que ele é um *funcional universal* de  $\rho(\vec{r})$  e portanto, válido para qualquer sistema coulombiano. Se  $F_{HK}[\rho]$  fosse conhecido exatamente a equação de Schrödinger estaria resolvida, não aproximadamente, mas exatamente. Infelizmente, até agora não foi encontrada uma forma explícita exata para  $F_{HK}[\rho]$ , que contém os funcionais energia cinética  $T[\rho]$  e interação elétron-elétron  $V_{ee}[\rho]$ , sendo que a forma explícita de ambos funcionais também é completamente desconhecida. Porém, a parte clássica de  $V_{ee}[\rho]$ , denominada de interação coulombiana ou *energia de Hartree*  $J[\rho]$ , já é bem conhecida

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.52)$$

$E_{ncl}[\rho]$  é a contribuição não-clássica da interação elétron-elétron contendo todos os efeitos de correção de auto-interação, correlações eletrônicas (ou de *Coulomb*) e de troca (ou *exchange*). O maior desafio da DFT é encontrar expressões explícitas para os funcionais ainda desconhecidos, isto é,  $T[\rho]$  e  $E_{ncl}[\rho]$ .

Até este ponto, deve-se notar que a densidade do estado fundamental determina unicamente o operador hamiltoniano, o qual caracteriza todos estados do sistema, ou seja, estados fundamental e excitado. Embora todas as propriedades de todos os estados são determinados formalmente pela densidade do estado fundamental, é necessário o conhecimento de outros funcionais além de  $F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$ , o qual é o funcional construído para gerar  $E_0$  mas não propriedades de estados excitados eletronicamente. Além disso, somente a densidade eletrônica do estado fundamental contém a informação a respeito das posições e cargas do núcleo, permitindo assim a obtenção do potencial externo; a densidade de um estado excitado não pode ser usada.

Conforme vimos até agora, a densidade do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obter todas as propriedades de interesse. Porém, é necessário estarmos certos que uma certa densidade é realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando. Uma prescrição formal de como resolver este problema está contida no 2<sup>o</sup> *teorema de Hohenberg-Kohn*. Este teorema postula que  $F_{HK}[\rho]$ , o funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema, gera a menor energia se e somente se a densidade inicial (ou densidade tentativa) é a densidade do estado fundamental exata  $\rho_0$ . Tal teorema fornece o método variacional de energia aplicado ao sistema.

**2<sup>o</sup> Teorema :** *Para uma densidade tentativa  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , tal que  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$ , então:*

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}], \quad (2.53)$$

onde  $E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}]$  é o funcional energia.

Para provar este teorema, vamos considerar  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  como uma densidade tentativa para o problema de interesse tendo potencial  $v(\vec{r})$ , hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  e função de onda  $\tilde{\Psi}$ :

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0[\rho] \quad (2.54)$$

Ou seja, em outras palavras isto significa que para qualquer densidade tentativa  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  que satisfaça as propriedades para que seja uma densidade válida, a energia total obtida do funcional dada pela equação (2.48) representa um estado ligado de energia superior a energia exata do estado fundamental  $E_0$ .

Vamos resumir o que temos mostrado até agora. Primeiro, todas as propriedades de um sistema definido por um potencial externo  $v(\vec{r})$  são determinadas pela densidade do estado fundamental. Em particular, a energia do estado fundamental associada com uma densidade  $\rho$  é calculada através do funcional  $F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$ . Segundo, este funcional atinge seu valor mínimo em relação a todas densidades permitidas se e somente se a densidade tentativa inicial é igual a densidade exata do estado fundamental, isto é, para  $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ . Naturalmente, a aplicabilidade deste método variacional é limitado a energia do estado fundamental já que a propriedade que  $E_0$  é a menor energia possível do sistema é explicitamente usada. Portanto, não podemos transferir diretamente esta estratégia para o problema de determinar energias e propriedades de estados excitados eletronicamente. Além disso, é por este fato que a Teoria do Funcional da Densidade é uma teoria exata apenas para o estado fundamental.

## 2.4.5 O formalismo de Kohn-Sham

Na seção anterior, vimos que os teoremas de Hohenberg-Kohn postulam que existe uma densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  capaz de fornecer a energia total  $E_0$  e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental. Porém, estes teoremas não fornecem informações de como o funcional que gera a energia total do estado fundamental deve ser construído. Ou seja, os cálculos são tão difíceis quanto antes e os teoremas de Hohenberg-Kohn não dão nenhuma dica de que tipo de aproximação deve ser usada para os funcionais desconhecidos.

Para resolver este problema, Kohn e Sham [8], em 1965, sugeriram uma forma de como os funcionais desconhecidos, isto é,  $T[\rho]$  e  $E_{ncI}[\rho]$ , podem ser aproximados. O *formalismo de Kohn-Sham* deve seu sucesso e popularidade ao fato que ele não trabalha exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas também usa um tipo especial de função de onda de um elétron conhecida como *orbital*. Vejamos agora, com detalhe, como isto é feito.

Kohn e Sham introduziram o conceito de um sistema de referência não-interagente, mas

com densidade eletrônica total igual a densidade do sistema real interagente, construído a partir de um conjunto de *orbitais*, tal que a maior parte da energia cinética pode ser calculada com boa exatidão. O restante é somado com as contribuições não-clássicas da repulsão elétron-elétron—as quais são também desconhecidas, mas usualmente são pequenas. Por este método, uma quantidade maior de termos é calculada exatamente, restando apenas uma pequena parte da energia total para ser determinada por um funcional aproximado.

A energia total do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons pode ser obtida como o mínimo do funcional energia

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.55)$$

com

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (2.56)$$

onde o funcional universal  $F_{HK}[\rho]$  contém as contribuições individuais da energia cinética, a interação coulombiana clássica e a parte não-clássica devido à correção de auto-interação, efeitos de troca (isto é, antissimetria) e correlação eletrônica. Destes termos somente  $J[\rho]$  é conhecido, enquanto as formas explícitas das outras duas contribuições permanecem um mistério.

Kohn e Sham consideraram um sistema de referência não-interagente com o hamiltoniano eletrônico total dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_S = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}_i), \quad (2.57)$$

cujo hamiltoniano de um elétron pode ser identificado por meio da equação (2.57) como:

$$\hat{h}_S = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}). \quad (2.58)$$

Note que na equação (2.57) não existem termos de repulsão elétron-elétron, sendo que a densidade eletrônica do estado fundamental é exatamente igual a  $\rho$ . Para este sistema, a função de onda exata do estado fundamental será igual a um *determinante de Slater*, conforme vimos anteriormente,

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \cdots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \cdots & \psi_N^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \cdots & \psi_N^N \end{vmatrix} \quad (2.59)$$

onde os  $\psi_i$ 's são os  $N$  orbitais de Kohn-Sham. Estes orbitais são obtidos por meio de uma equação de autovalores para um elétron dada por:

$$\hat{h}_S \psi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.60)$$

A conexão deste sistema artificial com o real é estabelecida através da escolha do potencial efetivo  $v_S$  tal que a densidade resultante da soma do módulo do quadrado dos orbitais  $\psi_i$ 's seja igual a densidade do estado fundamental do sistema real de elétrons interagentes, ou seja,

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (2.61)$$

Kohn e Sham compreenderam que não podiam determinar exatamente a energia cinética através de um funcional explícito e por isto deviam ser um pouco menos ambiciosos, concentrando-se assim no cálculo da maior parte possível da energia cinética real exata. O restante é tratado de uma forma aproximada. Então, a energia cinética exata do sistema de referência não-interagente, com a mesma densidade do sistema real interagente, é dada por:

$$T_S[\rho] = \langle \Psi_S | \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_S \rangle \quad (2.62)$$

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.63)$$

Naturalmente, a energia cinética não-interagente não é igual a energia cinética real do sistema interagente, mesmo se os sistemas compartilham a mesma densidade, isto é,  $T_S \neq T$ . Então, Kohn e Sham introduziram a seguinte separação do funcional  $F_{HK}[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.64)$$

onde  $E_{XC}$ , a energia de troca e correlação (ou energia de exchange-correlação), é definida através da equação (2.64) como:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.65)$$

A parte residual da energia cinética real,  $T_C$ , a qual não está incluída em  $T_S$ , é simplesmente adicionada às contribuições eletrostáticas não-clássicas. Em outras palavras, a energia de

troca e correlação  $E_{XC}$  é o funcional que contém tudo que é desconhecido, ou seja, toda a parte que não sabemos expressar explicitamente como um funcional exato da densidade eletrônica.  $E_{XC}$  contém não somente os efeitos não-clássicos da correção de auto-interação, troca e correlação, as quais são contribuições à energia potencial do sistema, mas também uma parte restante da energia cinética real.

Kohn e Sham ainda precisavam encontrar uma forma de como determinar unicamente os orbitais no sistema de referência não-interagente. Em outras palavras, eles precisavam definir o potencial  $v_S$  tal que a função de onda total  $\Psi_S$  fosse igual a um único determinante de Slater caracterizado exatamente pela mesma densidade do que o sistema real. Para resolver este problema, Kohn e Sham escreveram uma expressão para a energia do sistema real interagente em termos da separação descrita pela equação (2.64):

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ne}[\rho] \\
&= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\
&\quad + E_{XC}[\rho] + \sum_i^N \int v(\vec{r}_1) |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1.
\end{aligned} \tag{2.66}$$

O único termo que não possui nenhuma forma explícita é o desconhecido  $E_{XC}$ . Recorde que o potencial externo  $v(\vec{r})$  é conhecido e para o caso de sistemas poliatômicos (como moléculas) este potencial é igual à atração núcleo-elétron, ou seja,

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \tag{2.67}$$

onde o índice  $A$  está associado aos núcleos e o índice  $i$  está associado aos elétrons.

Então, o problema de encontrar a energia do estado fundamental é resolvido através do método variacional. Assim,  $\delta E[\rho] = 0$  quando são feitas pequenas variações arbitrárias em  $\rho(\vec{r})$ , sujeita à restrição  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ . A busca variacional pelo mínimo de  $E[\rho]$  pode também ser efetuada de forma equivalente no espaço dos orbitais  $\{\psi_i\}$ . Dessa forma, utilizando-se do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange e da equação (2.16), o problema resume-se em encontrar os extremos da Lagrangiana  $L[\{\psi_i(\vec{r}_1)\}]$  dada por:

$$L[\{\psi_i\}] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{2.68}$$

onde  $E[\rho]$  é o funcional de  $\psi_i$  mostrado acima e  $\varepsilon_{ij}$  são os multiplicadores de Lagrange para os vínculos de ortonormalidade. Então, para  $E[\rho]$  ser um mínimo, é necessário que

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0. \quad (2.69)$$

As equações resultantes são:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \right] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad e \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.70)$$

ou seja,

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.71)$$

Comparando esta equação com as equações de um elétron do sistema de referência não-interagente, vemos que a expressão em colchetes, isto é  $v_{ef}$ , é idêntica ao potencial de Kohn-Sham  $v_S(\vec{r})$ , para  $r = r_1$ , da equação (2.60), ou seja,

$$v_S(\vec{r}) \equiv v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}), \quad (2.72)$$

onde  $r' = r_2$  na equação (2.70) e

$$v_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.73)$$

é o *potencial de troca-correlação*, definido como a derivada funcional da energia de troca-correlação  $E_{XC}[\rho]$  em relação a  $\rho(\vec{r})$ . Além disso, note que a equação (2.70) foi obtida de maneira exata, sendo análoga à equação de Schrödinger de “uma partícula”, sob um potencial efetivo dado pela equação (2.72). As equações (2.70) e (2.71) são conhecidas como *Equações de Kohn-Sham*, ou seja,  $N$  equações de um elétron que devem ser resolvidas de forma auto-consistente. Isto ocorre porque, para resolver as equações de um elétron, é necessário o conhecimento de  $v_S$ , o qual, em geral, determina os orbitais  $\psi_i$  e portanto a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e a energia total do estado fundamental  $E[\rho]$  por meio das equações (2.61) e (2.66), respectivamente. Porém, deve ser observado que  $v_S$  também depende da densidade (e então dos orbitais) através do termo coulombiano como mostra a equação (2.66). Portanto, as  $N$  equações de um elétron de Kohn-Sham (2.70) e (2.71) devem ser resolvidas iterativamente. Ou seja, assume-se uma densidade eletrônica inicial,

calcula-se  $v_{ef}(\vec{r})$  e resolve-se a equação (2.71); desse modo uma nova densidade é obtida através de (2.61) e o processo continua até que a auto-consistência seja alcançada.

A energia total eletrônica, obtida através das equações (2.66),(2.70) e (2.71) é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int v_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.74)$$

onde:

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_{KS}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ef}(\vec{r})d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Note que a energia eletrônica total do estado fundamental não é simplesmente a soma das energias orbitais  $\varepsilon_i$ . Lembre-se que os  $\varepsilon_i$ 's são objetos completamente artificiais, pois eles são os autovalores de uma equação de Schrödinger auxiliar de uma partícula cujas autofunções (orbitais) geram a densidade do estado fundamental correta. Assim, apenas esta densidade possui um significado físico nas equações de Kohn-Sham. Os autovalores de Kohn-Sham (KS) dão somente uma semelhança semiquantitativa do espectro de energia real, mas não são tão confiáveis quantitativamente. A única exceção a esta regra é o autovalor de KS mais alto ocupado (*HOMO*). Denotando por  $\varepsilon_N(M)$  o enésimo ( $N$ ) autovalor de um sistema com  $M$  elétrons, pode-se mostrar rigorosamente que  $\varepsilon_N(N) = -I$ , o negativo da energia da primeira ionização do sistema de  $N$  partículas, e  $\varepsilon_{N+1}(N+1) = -A$ , o negativo da afinidade eletrônica deste mesmo sistema. É importante ressaltar que estas relações se mantêm apenas para o funcional exato.

Além disso, note que as equações de Kohn-Sham possuem a mesma forma que as equações de Hartree-Fock [12], exceto pelo fato que elas contém um potencial local mais geral  $v_S(\vec{r})$ . O esforço computacional para resolver as equações de Kohn-Sham é menor do que para resolver as equações de Hartree-Fock já que estas equações contém um potencial não-local no hamiltoniano de um elétron e portanto, não são um caso especial das equações de Kohn-Sham. Conforme sabemos, estas duas teorias—Hartree-Fock e Kohn-Sham—nos fornecem equações de um elétron para descrever sistemas de muitos elétrons. A teoria de Kohn-Sham, exata em princípio, distingue-se da teoria de Hartree-Fock na sua capacidade de incorporar os efeitos de troca e correlação de elétrons, sendo esta uma teoria aproximada por definição.



## 2.4.6 Aproximações para o funcional de troca-correlação

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em  $E_{XC}[\rho]$  já que a forma explícita deste funcional não é conhecida. Então, nesta seção daremos uma idéia dos tipos de funcionais que existem e mostraremos quais são suas características principais.

Historicamente a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca-correlação  $E_{XC}[\rho]$  é a *Aproximação da Densidade Local* (LDA). Nesta aproximação considera-se um modelo de gás de elétrons homogêneo cuja densidade eletrônica é constante por todo o espaço. A aproximação da densidade local (LDA) vale para sistemas em que  $\rho(\vec{r})$  varia lentamente, ou seja, assume-se que  $E_{XC}[\rho]$  é dado pelo funcional local:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.76)$$

onde  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de *exchange-correlação* (ou *troca-correlação*) por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho = \rho(\vec{r})$ .

Na aproximação LDA,  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$  é dado pela soma de dois termos [2]: um de *exchange* ( $\varepsilon_X^{hom}(\rho)$ ) e outro de correlação ( $\varepsilon_C^{hom}(\rho)$ ). O primeiro é obtido exatamente para o gás de elétrons homogêneo (similar ao modelo de Thomas-Fermi) ( $\varepsilon_X^{hom}(\rho) \propto \rho^{1/3}$ ) [13]. O outro foi parametrizado por vários autores como Vosko, Wilk e Nusair [14], Perdew e Zunger [15], entre outros. Com base nos resultados de Ceperley e Alder [16], que realizaram uma simulação de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes para vários valores de densidade eletrônica, Perdew e Zunger (1981) encontraram os seguintes resultados, em unidades atômicas:

$$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) = \varepsilon_X^{hom}(\rho) + \varepsilon_C^{hom}(\rho) \quad (2.77)$$

com

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3}, \quad (2.78)$$

e

$$\varepsilon_C^{hom} = \begin{cases} -0,1432/(1 + 1,9529r_s^{1/2} + 0,3334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.79)$$

onde essas energias foram parametrizadas em função do raio de Wigner-Seitz  $r_s$ , que pode ser interpretado, a uma primeira aproximação, como a distância média entre dois elétrons

no sistema particular, com o intuito de tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (2.80)$$

Sabe-se que em sistemas reais a densidade eletrônica não é homogênea e a aproximação LDA não é uma boa aproximação para sistemas em que  $\rho(\vec{r})$  varia rapidamente como moléculas. Esta aproximação dá bons resultados em cálculos de estruturas de banda e energias totais em sólidos como isolantes e metais.

Uma outra aproximação, similar a LDA em sua forma funcional mas melhor em termos de resultados, é conhecida como *Aproximação da Densidade de Spin Local* (LSDA), a qual leva em consideração a polarização de spin. Porém, esta aproximação apresenta os mesmos problemas que a aproximação LDA. Desse modo, uma possível melhoria na aproximação LDA é também levar em consideração o gradiente da densidade eletrônica ( $\nabla\rho(\vec{r})$ ). Isto é feito na *Aproximação do Gradiente Generalizado* (GGA) com a seguinte fórmula funcional semilocal:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f_{XC}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla_\uparrow, \nabla_\downarrow) d\vec{r}. \quad (2.81)$$

Existem várias propostas para o funcional  $E_{XC}^{GGA}$ ; atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof [17], de Lee-Yang-Parr-Becke [18], de Perdew-Wang [19], de Perdew [20] e de Becke [21]. O primeiro modelo GGA foi criado por Perdew e Wang em 1986 [19] com as seguintes equações para o termo de troca (*exchange*):

$$E_X^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho_\uparrow] + \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho_\downarrow], \quad (2.82)$$

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) f_X(s) d\vec{r}, \quad (2.83)$$

onde  $f_X(s)$  é uma função numérica que foi ajustada a uma forma analítica [19] e

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) = -3k_F/4\pi, \quad (2.84)$$

$$k_F = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (2.85)$$

$$s = |\nabla\rho(\vec{r})|/2k_F\rho(\vec{r}). \quad (2.86)$$

Recentemente, Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [17] apresentaram uma construção simplifi-cada de GGA para troca e correlação, cujos parâmetros são constantes fundamentais. Neste modelo, a função numérica semilocal e não-empírica  $f_X(s) = f_X^{PBE}(s)$  é dada por:

$$f_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa), \quad (2.87)$$

onde  $\mu = 0,21951$  e  $\kappa = 0,804$ , com  $s$  dado pela equação (2.86). A energia de correlação  $E_C^{PBE}$  é representada pelo funcional PBE:

$$E_C^{PBE}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho \{ \varepsilon_C(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \} d\vec{r}, \quad (2.88)$$

onde:

$$r_s = (3/4\pi\rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (2.89)$$

$$\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho, \quad (2.90)$$

$$t = |\nabla\rho|/2k_s\phi\rho, \quad (2.91)$$

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}, \quad (2.92)$$

$$\phi = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}], \quad (2.93)$$

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.94)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{-\varepsilon_C^{hom}/\gamma\phi^3\} - 1]^{-1} \quad (2.95)$$

onde  $H^{PBE}$  é uma função de correção de gradiente à correlação de LSDA. Com isto, tem-se que  $H^{PBE} = 0$  se  $\rho_\uparrow(\vec{r})$  e  $\rho_\downarrow(\vec{r})$  são constantes. Além disso,  $\gamma = 0,031091$  e  $\beta = 0,066725$ . O *gradiente reduzido*  $s$  e  $t$  medem quão rápido  $\rho(\vec{r})$  está variando na escala do comprimento de onda de Fermi local  $2\pi/k_F$  e o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local  $1/k_s$ , respectivamente.

A aproximação GGA gera melhores resultados em relação às aproximações LDA e LSDA para os cálculos de energias totais de átomos (e para as contribuições separadas de troca

e correlação) ou de energias de atomização de moléculas, porém falha em cálculos de sólidos.

Alguns dos funcionais são chamados de *Funcionais Híbridos*, largamente usados em cálculos de Química Quântica. Estes misturam uma fração de *exchange* de Hartree-Fock no funcional de *exchange* da DFT. Este procedimento é feito partindo de dados experimentais em sistemas moleculares bem conhecidos e portanto, contém parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema. Um exemplo é o funcional híbrido de Becke [22]. Além disso, em relação aos outros funcionais, os funcionais híbridos dão os melhores resultados para propriedades moleculares. Híbridos, geralmente, não são usados em Física do estado sólido por causa da dificuldade de calcular o termo de *exchange* corretamente na base de ondas planas. Entretanto, funcionais híbridos demonstram uma grande necessidade de incorporar informação não-local para obter grande exatidão.

Uma outra classe de funcionais existente é conhecida como *Funcionais Não-Locais*. Estes funcionais levam em consideração, em qualquer ponto  $\vec{r}$ , não somente a densidade neste ponto  $\rho(\vec{r})$  e suas derivadas  $\nabla\rho(\vec{r})$ , mas também o comportamento da densidade em diferentes pontos  $\vec{r}' \neq \vec{r}$ . Um exemplo típico é:

$$E_{XC}^{ADA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\bar{\rho}(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.96)$$

Em LDA teríamos  $\bar{\rho}(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$ , mas na *Aproximação da Densidade Média* (ADA) tem-se [23]:

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}')\omega[|\vec{r}-\vec{r}'|]d\vec{r}', \quad (2.97)$$

onde  $\omega[|\vec{r}-\vec{r}'|]$  é uma função peso que mostra que a densidade não é somente semilocal, como GGA, mas está distribuída sobre um volume determinado pela variação de  $\omega$ . Conceitualmente similar a ADA, mas levemente mais complicada formalmente e computacionalmente, é a *Aproximação da Densidade com um fator de Peso* (WDA) [23]. A dependência do funcional ADA na integral sobre  $\rho(\vec{r}')$  é a razão porque tais funcionais são chamados *não-locais*. Na prática, esta integral mostra que estes funcionais são computacionalmente caros e, apesar de sua grande promessa, eles são muito menos usados que os funcionais GGA's. Além de [23], demais explicações sobre funcionais não-locais podem ser encontradas em [24].

O estudo de funcionais  $E_{XC}[\rho]$  constitui uma área bastante ativa havendo propostas de funcionais que vão além da aproximação GGA; uma destas propostas é a *Aproximação do Gradiente Meta-Generalizado* (Meta-GGA) que incorpora os termos da aproximação

GGA e, além disso, dependem de uma densidade de energia cinética  $\tau(\vec{r})$  dada por:

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.98)$$

resultando em um funcional de troca-correlação semilocal [25] do tipo:

$$E_{XC}^{Meta-GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f_{XC}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla_\uparrow, \nabla_\downarrow, \tau_\uparrow, \tau_\downarrow) d\vec{r}, \quad (2.99)$$

onde  $\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r})$  é a densidade eletrônica total do sistema.

A inclusão de  $\tau$  no funcional de troca-correlação  $E_{XC}$  significa a inclusão de termos contendo o laplaciano da densidade eletrônica, ou seja,  $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ . Os funcionais Meta-GGA's melhoram muito os resultados em relação aos funcionais GGA's pela inclusão da densidade de energia cinética  $\tau(\vec{r})$  como um indicador de regiões de um elétron de  $\rho_\sigma(\vec{r})$ , onde  $\sigma = \uparrow$  ou  $\downarrow$ , forçando a densidade de energia de correlação anular-se nessas regiões (*SIC-Correção de Auto-Interação*).

Propostas para a função numérica  $f_{XC}$  são dadas nos trabalhos de Perdew, Kurth, Zupan e Blaha (*Meta-GGA PKZB*) [26] e de Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria (*Meta-GGA TPSS*) [27]. Uma boa discussão a respeito da hierarquia destes funcionais de troca e correlação é encontrada na referência [28].

## 2.5 A Teoria de Pseudopotenciais

Nesta seção estudaremos a *Aproximação de Pseudopotenciais*, onde a densidade eletrônica total é dividida em duas contribuições: uma de caroço e outra de valência. Nesta aproximação a energia total é obtida substituindo-se a densidade eletrônica total pela de valência e o potencial  $v(\vec{r})$  pelo pseudopotencial em (2.50).

Inicialmente, vamos considerar que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos dividem-se em “dois tipos”: os de caroço e os de valência. Os primeiros estão fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, permanecendo quase inalterados quando o átomo está presente em diferentes ambientes químicos. Já os últimos são responsáveis pelas ligações químicas. Assim, é uma aproximação razoável considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. No entanto, é necessário levar em consideração a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência. Isto pode ser feito com a utilização de *pseudopotenciais*.

A idéia de pseudopotencial, em sua formulação inicial, foi obtida através de um cálculo simples, com o auxílio do método de ondas planas ortogonalizadas (OPW - *Orthogonalized*

*Plane Waves*) [13] de Herring. No enfoque de Herring propõe-se uma expansão envolvendo uma combinação linear de estados de caroço de forma a reduzir o número de ondas planas. Uma OPW é construída superpondo as ondas planas e os estados de caroço. Baseado neste método, Phillips e Kleinman [29] propuseram o seguinte estado de valência  $|\Psi_k^v\rangle$ :

$$|\Psi_k^v\rangle = |\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle\langle\Psi_k^c|\Phi_k^v\rangle, \quad (2.100)$$

onde:

$|\Phi_k^v\rangle$  é a parte suave de  $|\Psi_k^v\rangle$  e pode ser bem descrita por uma expansão com poucas ondas planas, e  $-\sum_c |\Psi_k^c\rangle\langle\Psi_k^c|\Phi_k^v\rangle$  é a parte “de caroço” de  $|\Psi_k^v\rangle$ , sendo escrita como uma combinação de estados de caroço  $|\Psi_k^c\rangle$ .

Definido  $|\Psi_k^v\rangle$ , o problema é encontrar a equação de onda que satisfaz  $|\Phi_k^v\rangle$ . Para isto, vamos supor que  $|\Psi_k^v\rangle$  e  $|\Psi_k^c\rangle$  são autoestados do hamiltoniano eletrônico  $\mathcal{H}$  a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\mathcal{H}|\Psi_k^v\rangle = E_k^v|\Psi_k^v\rangle, \quad (2.101)$$

$$\mathcal{H}|\Psi_k^c\rangle = E_k^c|\Psi_k^c\rangle. \quad (2.102)$$

Substituindo (2.100) em (2.101), obtém-se:

$$\mathcal{H}\left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle\langle\Psi_k^c|\Phi_k^v\rangle\right) = E_k^v\left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle\langle\Psi_k^c|\Phi_k^v\rangle\right) \quad (2.103)$$

e utilizando (2.102), temos:

$$\left(\mathcal{H} + \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\Psi_k^c\rangle\langle\Psi_k^c|\right)|\Phi_k^v\rangle = \mathcal{H}'|\Phi_k^v\rangle = E_k^v|\Phi_k^v\rangle. \quad (2.104)$$

Escrevendo:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}), \quad (2.105)$$

obtém-se:

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(V_{ef}(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\Psi_k^c\rangle\langle\Psi_k^c|\right) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{ps}, \quad (2.106)$$

onde  $V_{ef}(\vec{r})$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham,  $V^{ps}$  é o pseudopotencial e  $|\Phi_k^v\rangle$  corresponde a pseudofunção de onda de valência.

Pode-se notar que:

$\langle \Phi_k^v | V_{ef}(\vec{r}) | \Phi_k^v \rangle < 0$  e também  $\langle \Phi_k^v | (\sum_c (E_k^v - E_k^c) | \Psi_k^c \rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) | \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle|^2 > 0$ , pois  $V_{ef}(\vec{r})$  possui caráter atrativo e os autovalores de energia dos elétrons de valência ficam acima dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo, levando a um pseudopotencial “fraco”. Deste modo, obtém-se o autovalor exato  $E_k^v$  de forma mais simples, através de um hamiltoniano modificado  $\mathcal{H}'$ , uma pseudofunção de onda suave, podendo convergir rapidamente com um número pequeno de ondas planas com a simetria do sólido, e um pseudopotencial fraco.

Na literatura há vários métodos para construir o pseudopotencial. Podemos dividi-los em dois grandes grupos: (i) Pseudopotenciais empíricos e (ii) Pseudopotenciais *ab-initio*. O primeiro envolve sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis, os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais. O segundo é construído de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente, na literatura, o segundo enfoque é mais utilizado, particularmente nos trabalhos de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [30] e de Troullier-Martins (T-M) [31]. Estes são chamados *potenciais de norma conservada* e seguem um procedimento proposto por Zunger e Cohen [32].

Para a realização de cálculos atômicos *ab-initio*, deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.107)$$

onde:

$R_{nl}(r)$  é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, sendo conhecida como função “*all-electron*”;  $n$  e  $l$  são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente;  $V(\rho, r)$  é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de *exchange-correlação*.

Logo, obtém-se  $R_l(r)$  e  $\varepsilon_l$ , onde a dependência de  $n$  foi omitida. A partir disto, a técnica para obter os pseudopotenciais é, primeiramente, substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial  $R_l(r)$  na região do caroço, por uma função  $F(r)$  analítica conveniente, sujeita a determinadas condições que serão apresentadas mais adiante. A

formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para  $r$  maior que uma distância determinada do núcleo, o raio de corte  $r_c$ . A região do caroço deve ser especificada através do raio de corte  $r_c$  para cada função de onda atômica radial.

A função  $F(r)$  possui a seguinte forma [33, 31]:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (2.108)$$

onde  $R_l^{ps}(r)$  é a pseudofunção de onda radial na região do caroço e  $f(r)$  é uma função exponencial dada por  $e^{p(r)}$ , sendo  $p(r)$  um polinômio.

Uma vez que o hamiltoniano modificado atua na pseudofunção de onda, deve-se produzir o mesmo autovalor  $\varepsilon_l$ , tal que a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right) rR_l^{ps}(r) = \varepsilon_l rR_l^{ps}(r). \quad (2.109)$$

O pseudopotencial  $V^{ps}(r)$  na região do caroço é obtido com a inversão da equação acima:

$$V^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}). \quad (2.110)$$

As condições essenciais para a determinação de  $R_l^{ps}$  são [33, 34]:

1. Os autovalores da pseudofunção de onda (PFO) e da função de onda real (FOR) devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida.
2. A PFO e a FOR normalizadas devem coincidir acima do raio de corte  $r_c$ . Além disso, as derivadas de  $F(r)$  e  $rR_l(r)$  devem ser iguais no ponto  $r = r_c$ . Isto assegura que a pseudofunção de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em  $r_c$ .
3. Impõe-se que  $\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d\vec{r}$ , ou seja, a carga contida na esfera de raio  $r_c$  é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Tal propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido acima de  $r_c$  será o mesmo para a distribuição de carga real e para a pseudo.
4. A derivada logarítmica da PFO deve convergir para a da FOR e a derivada primeira em relação a energia da derivada logarítmica da PFO também deve convergir para



a da FOR no caso em que  $r > r_c$ . Dessa forma, a dependência do pseudopotencial será de segunda ordem na energia, e este erro pode ser ignorado na maioria dos casos.

Com as condições acima, pode-se construir *pseudopotenciais de norma conservada*. Para isto, Troullier-Martins [31] sugeriram a seguinte forma para o polinômio  $p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}$ , resultando em pseudopotenciais suaves que permitem uma rápida convergência em cálculos de energias totais de moléculas e sólidos, por exemplo.

Para a determinação dos coeficientes ( $c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}$  e  $c_{12}$ ) utilizamos as condições anteriores: conservação da norma, continuidade da PFO e de suas quatro primeiras derivadas em  $r_c$ . A última condição é proveniente do critério para a suavidade de pseudopotenciais; segundo [31] a derivada segunda de  $V^{ps}$  no ponto  $r = 0$  deve ser nula. Portanto, obtém-se o pseudopotencial atômico suave, de norma conservada para cada  $l$ , que estão blindados pelos elétrons de valência.

O pseudopotencial deve ser testado em diferentes ambientes químicos, por isso deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que esta depende do ambiente químico em que o pseudopotencial se encontra. O pseudopotencial resultante é o pseudopotencial iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree ( $V_H$ ) e de *exchange-correlação* ( $V_{XC}$ ) calculados a partir das PFO de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{XC}^{ps}(r). \quad (2.111)$$

No entanto, este procedimento possui suas limitações quando a aproximação de pseudopotenciais é usada juntamente com a DFT. Vejamos, por que isto ocorre.

No formalismo da DFT, a energia total é dada por:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.112)$$

Dentro da aproximação de pseudopotenciais, a energia total é obtida substituindo a densidade eletrônica total  $\rho(\vec{r})$  por uma (pseudo) densidade eletrônica de valência  $\rho^v(\vec{r})$  e  $v(\vec{r})$  pelo pseudopotencial em (2.112). Assim, as interações entre as densidades dos elétrons de caroço  $\rho^c(\vec{r})$  e os de valência são transferidas para o pseudopotencial e a energia devido somente à densidade eletrônica do caroço  $\rho^c(\vec{r})$  é subtraída da energia total, uma vez que esta é constante (*aproximação do caroço rígido*). Esta aproximação não levará a erros significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, uma vez que  $E_{XC}[\rho]$  pode ser separado em  $E_{XC}[\rho^c] + E_{XC}[\rho^v]$ . No entanto, se houver sobreposição

das cargas de valência e de caroço, não se pode separar  $E_{XC}[\rho]$  e conseqüentemente nem subtrair  $E_{XC}[\rho^c]$  da energia total. Neste caso, deve-se fazer uma correção de caroço [35].

Isto é feito, obtendo-se o seguinte pseudopotencial iônico através da subtração dos termos de Hartree e troca-correlação devido à valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(\vec{r}) - V_{ee}(\rho^v(\vec{r})) - V_{XC}(\rho^c(\vec{r}) + \rho^v(\vec{r})). \quad (2.113)$$

Assim, quando este for utilizado em outro ambiente químico, deve-se somar a carga do caroço que, dentro da aproximação do caroço rígido, é a mesma para qualquer nova aplicação à carga de valência nos cálculos do potencial de *exchange-correlação*. Esta é a correção total de caroço. Na prática, usa-se a correção parcial de caroço, onde a densidade eletrônica total de caroço é substituída por uma densidade eletrônica parcial de caroço, que é igual a densidade eletrônica real acima de um raio  $R_{\rho^c}$  e arbitrária dentro deste. Isto pode ser feito, uma vez que o efeito de  $\rho^c$  é desprezível próximo ao núcleo e relevante onde a densidade possuir magnitude similar a  $\rho^v$ .

Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes em moléculas e sólidos, deve ser utilizado o pseudopotencial iônico total. Sabe-se que os pseudopotenciais devem reproduzir o potencial iônico (independente de  $l$ ) para  $r > r_c$ , e dependem de  $l$  na região de caroço. Desta forma, pode-se escrever o pseudopotencial iônico total como a soma de uma parte local e de uma parte devido à dependência em  $l$ , ou seja, em forma de operadores tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = \hat{V}_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l \hat{V}_{semi}^l(r) |l \rangle \langle l|, \quad (2.114)$$

onde  $\hat{V}_{ion,local}^{ps}(r)$  é a parte local (independente de  $l$ ) e de longo alcance do potencial total. Para raios grandes esta parte do potencial total comporta-se como  $-Z_{valência}/r$ . Já  $\hat{V}_{SL}(r) = \hat{V}_{semi}^l(r) |l \rangle \langle l| = (\hat{V}_{ion,l}^{ps}(r) - \hat{V}_{ion,local}^{ps}(r)) |l \rangle \langle l|$  é a parte semilocal (radialmente local e dependente de  $l$ ) do potencial total e de curto alcance. A parte semilocal do potencial pode ser transformada em uma forma não-local e totalmente separada através do seguinte procedimento [36]:

$$\hat{V}_l^{KB} = \frac{|\hat{V}_{SL}(r) \phi_{l,m}^{ps} \rangle \langle \phi_{l,m}^{ps} \hat{V}_{SL}(r)|}{\langle \phi_{l,m}^{ps} | \hat{V}_{SL}(r) | \phi_{l,m}^{ps} \rangle} \quad (2.115)$$

onde  $\phi_{l,m}^{ps}$  é a PFO atômica de momento angular  $l$  na configuração atômica de referência ( $\phi_{l,m}^{ps} = R_l^{ps} Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ) e  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos. Nota-se que  $\hat{V}_l^{KB} | \phi_{l,m'}^{ps} \rangle$

=  $|\hat{V}_{SL}(r)\phi_{l,m'}^{ps} >$  e o termo semilocal escrito nesta forma permite uma economia de tempo computacional [36].

Finalmente, escrevendo  $\hat{V}_{NL}^{KB} = \sum_l \hat{V}_l^{KB}$ , tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = \hat{V}_{ion,local}^{ps}(r) + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (2.116)$$

## 2.6 O Método LCAO

Nesta seção, vamos discutir o método LCAO, uma vez que este será utilizado na implementação do método *ab-initio*. No método LCAO (*Combinação Linear de Orbitais Atômicos*) os autoestados  $\psi_i$  são expandidos, que satisfazem  $\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$ , em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas sobre os sítios atômicos [37].

Sabe-se que devido à simetria translacional das células unitárias dos sólidos, qualquer função de onda  $\psi_i$  deve satisfazer o teorema de Bloch [13]:

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_i(\vec{r}), \quad (2.117)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede.

Uma forma possível de escrever  $\psi_i$ , obedecendo a condição (2.117), é exprimi-la como uma combinação de funções de Bloch “*tight-binding*”, definidas como:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.118)$$

onde  $\varphi_j$  é uma função de onda atômica ou semelhante, centrada em um átomo  $\alpha$  da base,  $n$  é o número de funções em um átomo da base e a somatória é sobre todos os vetores da rede do cristal para todos os átomos da base. Assim, utilizando  $\{\Phi_j\}$  como uma base (não necessariamente completa) para a expansão de  $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ , obtém-se:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{r}, \vec{k}), \quad (i = 1, \dots, n), \quad (2.119)$$

onde os coeficientes da expansão  $C_{ij'}$  são determinados através da equação  $\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$ :

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} = \frac{\sum_{jj'}^n C_{ij'}^* C_{ij'} \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{ij'}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.120)$$

definindo  $\langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle = \mathcal{H}_{jj'}$  e  $\langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle = S_{jj'}$  com  $(j, j' = 1, 2, \dots, n)$ . Pelo método variacional, os coeficientes  $C_{ij}$  são obtidos pela minimização dos  $\varepsilon_i(\vec{k}) = \varepsilon_i(\vec{k}, \{C_{ij}\})$ . Assim,  $\frac{\delta \varepsilon_i(\vec{k})}{\delta C_{ij}^*} = 0$  ou

$$\sum_{j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \varepsilon_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (2.121)$$

Definindo o vetor coluna

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \dots \\ C_{in} \end{bmatrix}, \quad (2.122)$$

temos a equação (2.121) em forma matricial

$$\mathcal{H}C_i = \varepsilon_i(\vec{k}) \mathcal{S}C_i. \quad (2.123)$$

O problema tem solução quando

$$\det[\mathcal{H} - \varepsilon_i \mathcal{S}] = 0, \quad (2.124)$$

onde a equação (2.124) é chamada de *equação secular*, cuja solução fornece todos os autovalores  $\varepsilon_i(\vec{k})$  para um dado  $\vec{k}$ . Finalmente, com os valores de  $\varepsilon_i(\vec{k})$ , os coeficientes  $C_i$ 's são obtidos através das equações (2.120) e (2.121).

## 2.7 Implementação do Método ab-initio

Diante de todas as aproximações já discutidas, vejamos como podemos reuni-las a fim de obtermos um método [38] para estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas. Métodos ab-initio são métodos que podem ser usados para calcular uma variedade de propriedades físicas de materiais, tais como constantes de rede e constantes elásticas. Estes métodos exigem apenas uma especificação dos íons presentes (através do número atômico).

A primeira aproximação vista foi a de Born-Oppenheimer, que permite separar os movimentos eletrônico e nuclear. Dessa forma, para uma dada configuração nuclear, podemos

estudar o movimento dos elétrons do sólido, como um gás de elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo  $v(\vec{r})$  (potencial devido aos núcleos). Vimos na DFT, na aproximação de Kohn-Sham, que a solução deste problema pode ser mapeada na solução de um problema de elétrons não-interagentes. Com a teoria de pseudopotenciais somente os elétrons de valência devem ser considerados neste “gás de elétrons”, onde os potenciais devido aos núcleos devem ser substituídos por pseudopotenciais. Desta forma, a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \left( V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) \right) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\rho) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.125)$$

onde a densidade eletrônica refere-se somente aos elétrons de valência,  $v_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$ , e  $I$  é o índice de um átomo.

O próximo passo é a definição da base [39] para a expansão dos estados eletrônicos. Esta será baseada na aproximação LCAO, e a primeira idéia foi utilizar as pseudofunções de onda de valência ( $\phi_{l,m}^{ps} = R_l^{ps} Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ), obtidas na aproximação de pseudopotenciais em cálculos atômicos ab-initio, como base. No entanto, as PFOs têm um alcance muito longo [40], levando a cálculos de muitos elementos das matrizes  $\mathcal{H}$  e  $\mathcal{S}$  (superposição, também conhecida como “*overlap*”). Afim de diminuir o alcance das PFOs atômicas, se reestabelece o problema atômico com a condição de contorno de que a PFO atômica radial, a partir de agora chamada PFO confinada, seja nula além de um raio de confinamento  $r_{conf}$  [40]. O valor de  $r_{conf}$  deve ser bem maior do que o pico mais externo da função de onda atômica real, de modo que a forma das funções confinada e real não seja diferente. A PFO confinada  $\phi_l(r)$ , para cada  $l$ , pode ser obtida resolvendo:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] r\phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) r\phi_l(r) \quad (2.126)$$

onde a energia ( $\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l$ ) é escolhida de modo que o primeiro nó de  $\phi_l(r)$  ocorra em  $r_{conf}$ . Afim de sistematizar e balancear todos os diferentes raios de confinamento, usa-se o mesmo  $\delta\varepsilon_l$  (acrécimo de energia sofrido pelo orbital quando este é confinado) para todos os átomos e para todo  $l$ .

As funções confinadas  $\phi_l(r)$  juntamente com suas respectivas partes angulares formam a base conhecida como mínima ou SZ (“*Single-Zeta*”). A base acima foi obtida e otimizada para um sistema atômico, entretanto esta deve ser usada em diferentes ambientes químicos.

Dessa forma, quanto maior for sua flexibilidade radial e angular melhor ela descreverá os estados eletrônicos presentes em outros ambientes. Para isto, incluímos mais uma função radial para cada  $l$  além da PFO confinada, obtida anteriormente. Esta segunda função tem a forma polinomial  $r^l(a_l - b_l r^2)$  para  $r < r_\zeta$  e a mesma forma da PFO confinada em  $r \geq r_\zeta$ . Os coeficientes  $a_l$  e  $b_l$  são determinados exigindo-se a continuidade das funções e de suas derivadas em  $r_\zeta$ . Já  $r_\zeta$  é obtido, fixando-se a norma da função confinada em  $r \geq r_\zeta$ . Esta base é conhecida como DZ (“*Double-Zeta*”).

Para a inclusão de flexibilidade angular, pode-se usar orbitais polarizados. Isto é feito polarizando-se o pseudo-orbital atômico de valência  $\phi_{\nu m}$ , tal que não haja outro pseudo-orbital de valência com momento angular  $l' + 1$ . Este orbital polarizado é somado à base “DZ” formando a base conhecida como “DZP”.

Agora, pode-se escrever os estados eletrônicos  $\psi_i$ , expandidos em um conjunto de bases atômicas obtidas anteriormente, como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle. \quad (2.127)$$

onde  $C_{\mu i}$  são os coeficientes da expansão e  $\mu \equiv lmn$ .

O passo seguinte é evitar trabalhar com os termos de longo alcance do potencial de Hartree e do pseudopotencial  $\left(\sum_I V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I)\right)$ . Isto é feito redefinindo a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad (2.128)$$

onde  $\rho_0(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I)$  é a soma das densidades eletrônicas de valência dos átomos neutros  $\rho_I^{AN}$ .

Com isto, calcula-se o potencial de Hartree em função de  $\rho_0$  e  $\delta\rho$ :

$$V_H^{\rho}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_I \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.129)$$

Escrevendo  $\hat{\mathcal{H}}$  como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I V_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) + v_{XC}(\rho) + \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.130)$$

com  $V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) = \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I)$  sendo o potencial de um dado átomo neutro em  $\vec{R}_I$ . Este é de curto alcance, pois a pseudo carga nuclear é cancelada pela carga de valência fora de  $r_{conf}$ .

Agora, tem-se um hamiltoniano e uma base de curto alcance, essenciais para a grande redução dos elementos não-nulos das matrizes  $\hat{\mathcal{H}}$  e  $\hat{\mathcal{S}}$ . Os elementos das matrizes  $\mathcal{S}_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle$ ,  $T_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Phi_\nu \rangle$  e  $\langle \Phi_\mu | V_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \Phi_\nu \rangle$  envolvem integrais de dois centros e são independentes de  $\rho(\vec{r})$ , sendo calculados no espaço de Fourier [40] e tabelados em função das distâncias interatômicas.

Os termos remanescentes envolvem potenciais que são calculados em uma rede (também conhecido como “*grid*”) no espaço real tridimensional. Dessa forma,  $V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I)$  é tabelado em função da distância aos átomos e interpolados em qualquer ponto da rede. Como os potenciais dos dois últimos termos à direita de (2.130) são dependentes da densidade eletrônica, deve-se calcular tanto  $\rho$  como  $\delta\rho$  nos pontos da rede. Assim, o potencial de *exchange-correlação* na aproximação LDA é computado diretamente da densidade eletrônica (se necessário, pode-se incluir a densidade eletrônica de caroço devido à correção de caroço), e na aproximação GGA deve-se usar o método descrito em [41]. Já o potencial de Hartree ( $\delta V_H$ ) é obtido através da equação de Poisson, computada no espaço recíproco, uma vez que esta possui uma forma simples nesse espaço. Portanto, os elementos de matriz do potencial total dado por  $V(r) = V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta V_H + v_{XC}(\rho)$  são obtidos por integração nos pontos da rede.

Finalmente, os autovalores são computados através da solução do problema de autovalores generalizado (equação 2.123), produzindo novos coeficientes  $C_{\mu i}$ . A nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua auto-consistentemente.

A energia total do sólido deve ser a soma das energias eletrônica e de interação dos núcleos, como visto na aproximação de Born-Oppenheimer, portanto utilizando-se do formalismo da DFT e de pseudopotenciais na base LCAO obtém-se:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho] - \int v_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + \sum_I \sum_{I' > I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|}, \quad (2.131)$$

onde a densidade eletrônica refere-se somente aos elétrons de valência e  $Z$  é a pseudocarga nuclear, dada pelo número de elétrons de valência do átomo. O último termo da equação anterior é de longo alcance e assim para torná-lo de curto alcance deve-se somar e subtrair

a auto-energia de Hartree da densidade eletrônica do átomo neutro. Rearranjando-se os termos tem-se:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \\ + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int v_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + U_{ii-ee}, \quad (2.132)$$

com  $U_{ii-ee} = \sum_I \sum_{I' > I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$  sendo um termo de curto alcance. Além disso, as integrais acima podem ser calculadas na rede do espaço real tridimensional.

A configuração nuclear mais estável é aquela obtida quando as forças atuantes sobre os átomos forem nulas. Para calcular as forças que estão atuando em um átomo na posição  $\vec{R}_I$ , deve-se lembrar que a energia total é o potencial efetivo para os núcleos, conforme vimos na aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, a força sobre um átomo I é obtida diferenciando-se (2.132) em relação às posições atômicas. Isto assegura que todas as contribuições para a força são incluídas, inclusive a correção de Pulay, uma vez que a base não é completa e move-se junto com os átomos.

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} E_{total}. \quad (2.133)$$

## 2.8 Métodos de Simulação Computacional

### 2.8.1 Introdução

Minimização de energia gera configurações individuais de mínima energia de um sistema. Em alguns casos a informação fornecida pela minimização de energia pode ser suficiente para prever exatamente as propriedades de um sistema. Métodos de Simulação Computacional nos possibilitam estudar todos sistemas e prever suas propriedades através do uso de técnicas que consideram réplicas pequenas do sistema macroscópico com um certo número de átomos ou moléculas. Uma simulação gera configurações representativas destas pequenas réplicas de tal forma que valores exatos de propriedades estruturais e termodinâmicas (como energia, calor específico, pressão, temperatura, etc.) podem ser obtidas com um tempo computacional razoável. Técnicas de simulação também possibilitam determinar o comportamento dependente do tempo de sistemas atômicos



e moleculares, nos fornecendo uma figura detalhada da forma que um sistema muda de uma configuração para outra.

A primeira simulação computacional aplicada a fluidos foi realizada em 1952 por Metropolis, Rosenbluth e Teller, que desenvolveram um esquema para originar médias no *ensemble*. Isto originou o método de simulação de Monte Carlo. Anos depois (em 1957) Alder reconheceu que era possível integrar as equações de movimento para um número relativamente pequeno de partículas, descrevendo o comportamento de um sistema real usando condições periódicas de contorno.

Na próxima seção vamos discutir alguns dos princípios gerais envolvidos na maior parte das técnicas de simulação usadas em modelagem molecular, como os métodos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo. Porém aqui será discutido apenas o *Método de Dinâmica Molecular* que foi utilizado no nosso trabalho. Isto conduziu a primeira simulação de dinâmica molecular de sistemas moleculares.

## 2.8.2 Aspectos Gerais de uma Simulação Computacional

Um conceito importante em simulação computacional é conhecido como *espaço de fase*. Para um sistema contendo  $N$  átomos,  $6N$  valores são exigidos para definir o estado do sistema (três coordenadas por átomo e três coordenadas de momento linear). Cada combinação de  $3N$  posições e  $3N$  momentos define um ponto no espaço de fase  $6N$ -dimensional. A forma pelo qual o sistema se move através do espaço de fase é governado pelas equações de Hamilton:

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i}\end{aligned}$$

onde  $i$  varia de 1 a  $N$ . O método de dinâmica molecular gera uma sequência de pontos no espaço de fase que são conectados ao tempo. Estes pontos correspondem às configurações sucessivas do sistema gerados pela simulação. Uma simulação de dinâmica molecular realizada no *ensemble* microcanônico ( $N, V, E$  constantes) exhibe um espaço de fase ao longo do contorno de energia constante.

Além disso, algumas estratégias devem ser utilizadas para construir e rodar uma simulação. A primeira estratégia é decidir qual modelo de energia será usado para descrever as interações dentro do sistema. Assim, tendo um modelo de energia escolhido, a simulação

pode ser separada dentro de quatro estágios distintos. Primeiro, uma configuração inicial para o sistema deve ser estabelecida. Uma fase de equilíbrio é então estabelecida de tal forma que o sistema evolui para uma outra configuração. Propriedades termodinâmicas e estruturais são monitoradas durante o equilíbrio até que uma estabilidade seja alcançada. No final do equilíbrio, a fase de produção começa de tal forma que propriedades simples do sistema são calculadas. Em intervalos regulares a configuração do sistema (isto é, as coordenadas atômicas) é arquivada em um disco. Finalmente, a simulação é analisada; propriedades não calculadas durante a simulação são determinadas e as configurações são examinadas, não somente para descobrir como a estrutura do sistema mudou mas também para conferir a existência ou não de qualquer comportamento não usual durante a simulação.

Conforme foi dito, antes de uma simulação ser realizada, é necessário selecionar uma configuração inicial do sistema. Isto deve ser feito com certo cuidado já que o arranjo inicial pode determinar o sucesso ou a falha de uma simulação. Para simulações de sistemas em equilíbrio é aconselhável escolher uma configuração inicial que é próxima do estado que se deseja simular.

Outro aspecto importante é o tratamento correto de fronteiras e efeitos de contorno que são cruciais para métodos de simulação porque possibilita que propriedades macroscópicas sejam calculadas de simulações usando um número relativamente pequeno de partículas. *Condições periódicas de contorno* possibilitam que uma simulação seja realizada usando um número relativamente pequeno de partículas, de tal forma que as partículas experimentam forças como se elas estivessem em um fluido do material. Imagine uma caixa cúbica de partículas que é uma réplica em todas as direções para dar um arranjo periódico. As coordenadas das partículas nas caixas imagens podem ser calculadas simplesmente pela adição ou subtração de múltiplos inteiros dos lados da caixa. Assim, toda a vez que uma partícula sair da caixa durante a simulação, ela é substituída por uma partícula imagem que entra do lado oposto, de tal forma que o número de partículas dentro da caixa central permanece constante.

Dentre os formatos de caixas possíveis, a célula cúbica é o sistema periódico mais simples para visualizar e programar. Em princípio, qualquer formato de célula pode ser usado desde que ela ocupe todo espaço por operações de translação da caixa central em três dimensões. Cinco formatos satisfazem esta condição: o cubo, o prisma hexagonal, o octaedro truncado, o dodecaedro rômico e o dodecaedro alongado.

Para algumas simulações não é apropriado usar condições periódicas de contorno em todas as direções. Por exemplo, ao estudar a adsorção de moléculas sobre uma superfície, não é apropriado usar condições periódicas de contorno usuais para movimento perpendicular à superfície. Ao invés, a superfície é modelada como uma fronteira real incluindo explicitamente os átomos na superfície.

É importante dizer que os aspectos citados acima são necessários para o conhecimento de programadores de simulação computacional [42] e portanto são muito utilizados por estes.

### 2.8.3 O Método de Dinâmica Molecular

Nesta seção vamos abordar o método de *Dinâmica Molecular* (*Molecular Dynamics-MD*) que consiste de uma nova idéia que se diferencia dos esquemas tradicionais usados em estrutura eletrônica pelos quais as soluções são obtidas através da diagonalização de matrizes. O enfoque proposto no método MD [43] consiste em calcular a dinâmica real do sistema no qual as médias temporais das propriedades podem ser calculadas. Resolvendo as equações de movimento de Newton encontramos conjuntos de posições atômicas em sequência. O método de dinâmica molecular é um método determinístico, ou seja, o estado do sistema em qualquer tempo futuro pode ser previsto a partir do estado atual. A primeira simulação de dinâmica molecular, proposto por Alder e Wainwright em 1957 [44], foi realizada usando potenciais muito simples tais como o potencial de “*hard-sphere*” ( $V = \infty$  para  $r < a$  e  $V = 0$  para  $r > a$ ), para estudar a dinâmica molecular segundo as equações de Newton. O modelo de “*hard-sphere*” tem nos fornecido muitos resultados úteis mas obviamente não é ideal para simular sistemas atômicos ou moleculares. Entretanto, a natureza contínua dos potenciais mais realísticos exige que as equações de movimento sejam integradas pela separação do cálculo dentro de uma série de passos de tempo muito pequenos (tipicamente entre 1 femtosegundo e 10 femtosegundos;  $10^{-15}s$  a  $10^{-14}s$ ). Em cada passo, as forças sobre os átomos são calculadas e combinadas com as posições e velocidades atuais para gerar novas posições e velocidades em um tempo futuro. A força agindo sobre cada átomo é assumida ser constante durante o intervalo de tempo. Então, os átomos são movidos para novas posições de tal forma que um conjunto novo de forças são calculadas, e assim por diante. Desta forma, uma simulação de dinâmica molecular gera uma trajetória que descreve como as variáveis dinâmicas mudam com o tempo.

Os métodos de dinâmica molecular são tradicionalmente usados sob condições de número de partículas  $N$ , volume  $V$  e energia  $E$  constantes (“*ensemble*” microcanônico) de tal forma que as equações de movimento das partículas (átomos ou moléculas) seguem as leis de Newton,

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.134)$$

e

$$\vec{F}_i = -\nabla_i \sum_{j=1}^N V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (2.135)$$

onde  $m_i$  é a massa da  $i$ -ésima partícula,  $\vec{r}_i$  sua coordenada e  $\vec{F}_i$  a força atuando sobre ela. Um fato a notar é que podemos também trabalhar com o formalismo lagrangiano.

Em modelos realísticos de interações intermoleculares, a força sobre cada partícula mudará sempre que a partícula muda sua posição ou quando a outra partícula que interage com ela muda de posição. Sob a influência de um potencial contínuo, como este, os movimentos de todas as partículas são acoplados, originando um problema de muitos corpos que não pode ser resolvido analiticamente. Sob tais circunstâncias as equações de movimento são integradas usando um *método de diferenças finitas*. Através deste método a solução das equações (2.134) e (2.135) pode ser obtida por integração numérica e os algoritmos mais utilizados são o de *Verlet* e o de *Hockney* conhecido como "*leapfrog*". Estes métodos numéricos consistem em, conhecendo no instante  $t$  as variáveis dinâmicas (posição, velocidade, etc.) de átomos e moléculas, determinar com suficiente grau de precisão estas variáveis no instante  $t + \Delta t$ . Com isto, as equações diferenciais são resolvidas passo a passo, levando-se em conta que  $\Delta t$  tem que ser muito menor que a oscilação do átomo ou molécula.

O algoritmo de *Verlet* é o mais empregado dentre os métodos de diferenças finitas. O algoritmo de Verlet usa a posição e a aceleração no tempo  $t$ , e a posição do passo anterior,  $\vec{r}(t - \Delta t)$ , para calcular as novas posições em  $t + \Delta t$ , ou seja,  $\vec{r}(t + \Delta t)$ . Então expande-se a posição da partícula (átomo ou molécula) para dois instantes  $t + \Delta t$  e  $t - \Delta t$ , como uma série de Taylor, ou seja:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \vec{a}_i(t) + \dots \quad (2.136)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \vec{a}_i(t) + \dots \quad (2.137)$$

Somando as equações (2.136) e (2.137) obtém-se:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.138)$$

onde usa-se o fato que  $\vec{a}_i(t) = \vec{F}_i(t)/m_i$ . Agora, subtraindo as equações (2.136) e (2.137) obtém-se a velocidade:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.139)$$

No caso da equação de movimento envolver um termo dissipativo  $\gamma$ , como por exemplo,

$$\ddot{\vec{r}}_i + \gamma \dot{\vec{r}}_i - \vec{F}_i(r) = 0, \quad (2.140)$$

pode-se proceder da mesma forma, ou seja,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{[-\gamma \vec{r}_i(t) + \vec{F}_i(t)]}{2} + \dots \quad (2.141)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \vec{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{[-\gamma \vec{r}_i(t) + \vec{F}_i(t)]}{2} + \dots \quad (2.142)$$

Daí segue que,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 [-\gamma \vec{r}_i(t) + \vec{F}_i(t)], \quad (2.143)$$

e usando

$$\vec{r}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.144)$$

tem-se:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \frac{2\vec{r}_i(t) - (1 - \frac{\gamma\Delta t}{2})\vec{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \vec{F}_i(t)}{1 + \frac{\gamma\Delta t}{2}}. \quad (2.145)$$

Com este algoritmo, o erro na posição é da ordem de  $(\Delta t)^4$ , e na velocidade é de  $(\Delta t)^3$ . Além disso, o algoritmo de Verlet possui algumas desvantagens como a falta de um termo de velocidade explícito nas equações, dificultando assim a obtenção das velocidades até que as posições tenham sido calculadas no próximo passo. Em adição, Verlet não é um algoritmo com entrada automática; as posições novas são obtidas a partir das posições atuais  $\vec{r}(t)$  e as posições do passo de tempo anterior  $\vec{r}(t - \Delta t)$ . Note que em  $t = 0$ , há somente um conjunto de posições e assim é necessário empregar alguns outros meios para obter posições em  $t - \Delta t$ . Uma forma para obter  $\vec{r}(t - \Delta t)$  é usar uma série de Taylor truncada depois do primeiro termo. Então,  $\vec{r}(-\Delta t) = \vec{r}(0) - \Delta t \vec{v}(0)$ .

Muitas variações do algoritmo de Verlet têm sido desenvolvidas, como os algoritmos de *leap-frog*, das velocidades de Verlet e de Beeman. Um bom algoritmo computacional exige que o esquema de integração deve ser rápido, que necessite de memória mínima e seja fácil de programar. A maior parte do tempo em uma simulação de dinâmica molecular é o cálculo da força sobre cada partícula no sistema. Além disso, o algoritmo de integração deve conservar energia e momento linear, ser reversível no tempo e ainda deve permitir o uso de um passo de tempo  $\Delta t$  grande. O tamanho do passo é particularmente relevante computacionalmente de tal forma que um passo de tempo  $\Delta t$  grande na dinâmica

pode levar a uma solução não-física com muitas instabilidades, e um passo de tempo muito pequeno aumenta consideravelmente o tempo computacional. O erro total está correlacionado com o passo de tempo de tal forma que um passo grande gera um erro maior. Então, o grande desafio em uma simulação computacional é encontrar o balanço certo entre simular a trajetória correta e cobrir o espaço de fase.

Agora vamos examinar alguns dos passos envolvidos em uma simulação de dinâmica molecular no “ensemble” microcanônico. Primeiro, é necessário estabelecer uma configuração inicial do sistema. Também é necessário assegurar velocidades iniciais aos átomos. Isto pode ser feito aleatoriamente, selecionando velocidades a partir de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura de interesse:

$$p(v_{ix}) = \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right]. \quad (2.146)$$

A equação de Maxwell-Boltzmann fornece a probabilidade de que um átomo  $i$  de massa  $m_i$  tenha uma velocidade  $v_{ix}$  na direção  $x$  e em uma temperatura  $T$ . Uma distribuição de Maxwell-Boltzmann é uma distribuição Gaussiana que pode ser obtida usando um gerador de número aleatório. A maior parte dos geradores de números aleatórios são produzidos no intervalo uniforme de 0 a 1. Frequentemente, as velocidades iniciais são ajustadas de tal forma que o momento linear total do sistema é nulo. Para obter o momento linear total do sistema igual a zero, a soma das componentes dos momentos atômicos ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  é calculada. Isto resulta no momento total do sistema em cada direção, o qual, quando dividido pela massa total, é subtraído das velocidades atômicas para dar um momento global nulo.

Os parâmetros que são usados para caracterizar se o equilíbrio foi atingido geralmente incluem as energias cinética, potencial e total, as velocidades, a temperatura e a pressão. As energias cinética e potencial devem flutuar no “ensemble” microcanônico de tal forma que a energia total permaneça constante. As componentes das velocidades devem descrever uma distribuição de Maxwell-Boltzmann (nas três direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e a energia cinética deve ser igualmente distribuída entre as três direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Durante a simulação, a temperatura é uma variável do sistema neste “ensemble”. Além disso, é usual armazenar as posições, energias e velocidades das configurações em intervalos regulares dos quais outras propriedades podem ser determinadas uma vez que a simulação tenha terminado.

Entre os métodos de dinâmica molecular existentes podemos destacar os de temperatura constante e pressão constante além dos métodos de energia constante. Porém tais casos não serão vistos aqui de tal forma que o leitor interessado deve consultar a referência [42]. Atualmente, existem outras técnicas iterativas bem mais eficientes para resolver as equações de Kohn-Sham como “*Steepest Descent*” (SD) e a “*Conjugate Gradient*” (CG). Entre estes destacamos os métodos de gradientes-conjugados (CG), desenvolvido por Teter

e Gillan, em 1989, [45] que superaram as dificuldades encontradas com a técnica de dinâmica molecular. Métodos de gradientes-conjugados transformaram os cálculos de energia total com pseudopotenciais em buscas diretas de segunda ordem auto-consistente do mínimo. Usando estes métodos, pode-se efetuar cálculos para sistemas contendo centenas de átomos. Os métodos de dinâmica molecular e gradientes-conjugados permitem que cálculos com pseudopotenciais sejam feitos para sistemas muito maiores do que era possível usando métodos convencionais de diagonalização de matriz. A técnica de gradientes-conjugados fornece um método eficiente para localizar o mínimo de uma função geral. Isto sugere que esta técnica é muito boa para encontrar o mínimo do funcional energia de Kohn-Sham. Mínimos locais são facilmente encontrados quando a configuração eletrônica é relaxada, se aproximando, então, do estado fundamental. Entretanto, não há nenhuma garantia de um mínimo global ser encontrado quando uma configuração de mínima energia é localizada em um único cálculo. A única forma de ter certeza que um mínimo de energia global foi localizado é encontrar a mesma configuração de mínima energia em um número de cálculos diferentes. Uma boa discussão pode ser encontrada em [46].

## Capítulo 3

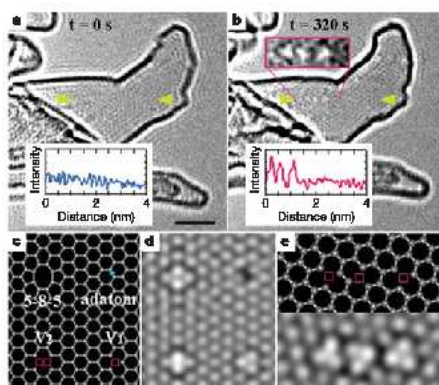
---

# Estudo de Defeitos em Camadas de Grafeno usando Dinâmica Molecular por Primeiros Princípios

### 3.1 Introdução

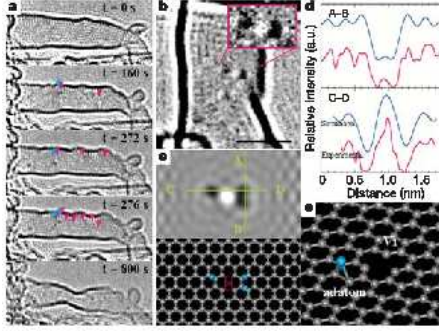
Estudos teóricos têm mostrado que feixes de elétrons ou íons podem induzir defeitos atômicos em camadas de Grafeno (grafite bidimensional) como resultado de colisões (“*Knock-on*”) sobre átomos de carbono [48, 49]. A importância desta evidência é que defeitos na escala atômica em camadas de Grafeno alteram as propriedades físicas e químicas de nanoestruturas de carbono [50, 51].

Observações recentes [52] de formação de defeitos (*in situ*) em camadas de Grafeno têm sido visualizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) quando feixes de elétrons incidem sobre estas camadas (Figura 3.1 e Figura 3.2). As estruturas observadas fornecem informações a respeito das propriedades de nanoestruturas de carbono podendo, assim, ser utilizadas em dispositivos específicos.



**Figura 3.1:** (a),(b), Imagens de HRTEM de um único SWNT antes da irradiação eletrônica(a) e depois de 320s de irradiação(b). (c),(d),Modelos atômicos(c) e imagem de HRTEM simulada(d) para uma camada de Grafeno com um adátomo, vacâncias não relaxadas ( $V_1$  e  $V_2$ ) e um rearranjo 5-8-5. (e)Modelo atômico e imagem de HRTEM simulada com 3 mono-vacâncias. Escala, 2nm.





**Figura 3.2:** (a),(b), Imagens de HRTEM de um SWNT durante irradiação eletrônica. Os pontos claros correspondem a vacâncias (setas vermelhas) e os pontos escuros a adátomos (setas azuis). (c) Simulação para 3 adátomos e um modelo de di-vacância que se ajusta bem com o experimento. (d) Dois padrões de intensidade derivados da simulação e da imagem experimental mostram um acordo quantitativo. (e) O modelo de um par adátomo-vacância. Escala, 2nm.

Defeitos atômicos estáveis em camadas de Grafeno como pares pentágono-heptágono [53], átomos adicionados [48, 54], mono-vacâncias e multi-vacâncias [49, 55–58] têm sido previstos. Defeitos pontuais, como uma vacância atômica em uma camada de Grafeno, são de importância crucial porque eles referem-se diretamente às propriedades físicas e até mesmo magnéticas deste material [53, 47].

Uma forma de abordagem teórica deste problema é utilizar métodos de Dinâmica Molecular Quântica (QMD), de tal forma a simular este efeito de “*Knock-on*” sobre átomos de carbono numa camada de Grafeno e observar a formação destes defeitos. Nosso objetivo neste trabalho é realizar esta investigação usando Dinâmica Molecular por primeiros princípios, dentro da aproximação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

## 3.2 Metodologia

Nosso trabalho consiste no estudo de defeitos sobre camadas de Grafeno usando um método de Dinâmica Molecular por primeiros princípios, dentro da aproximação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Tal método de Dinâmica Molecular permite realizar simulações dinâmicas de primeiros princípios de átomos em moléculas e sólidos, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (BO). Empregamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) auto-consistente de Kohn-Sham (KS) com a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação. A base usada foi uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos *Double Zeta* (LCAO-DZ) utilizada para representar os elétrons de valência, a qual emprega duas funções radiais para cada momento angular. Uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 150 Ry foi utilizada para a expansão de Fourier da densidade de carga. A interação de caroço-valência é descrita pelo pseudopoten-

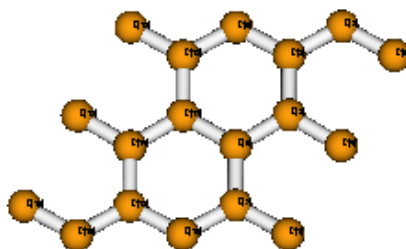
cial não-local de norma conservada de Troullier-Martins com os projetores de Kleinman-Bylander. Um parâmetro chamado “*Energy Shift*” de 0,02 eV foi utilizado para definir os raios de corte para os orbitais da base, quantificando o aumento na energia sofrido pelos orbitais quando estes são confinados. A relaxação da geometria atômica é obtida através do cálculo das forças sobre os núcleos. Assim, todas as geometrias foram otimizadas considerando que as forças remanescentes fossem menores que 0,04 eV/Å.

O código computacional utilizado neste trabalho foi o SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), versão 1.3, o qual permite realizar cálculos de Estrutura Eletrônica e Simulações Dinâmicas Moleculares de primeiros princípios de moléculas e sólidos. Este código utiliza um método de dinâmica molecular por primeiros princípios com vários algoritmos para integração das equações de movimento, sendo que um deles, o Algoritmo de Verlet, foi empregado neste trabalho.

Nosso objetivo principal é analisar o comportamento do efeito de “*Knock-on*” sobre os átomos de carbono numa camada de Grafeno através de um método de Dinâmica Molecular por primeiros princípios, investigando a formação dos defeitos citados acima.

### 3.3 Resultados

Para simular o efeito de “*Knock-on*” em uma camada de Grafeno, consideramos inicialmente uma célula unitária de 18 átomos de carbono, mostrada na Figura 3.3, para realizar um conjunto de testes de parâmetros utilizados no código computacional SIESTA através de cálculos de otimização de geometria. Para isto, condições periódicas de contorno foram utilizadas nas direções  $x$  e  $y$  da célula unitária, tal que a camada de Grafeno é considerada infinita nestas direções. Já na direção  $z$  perpendicular ao plano de átomos de carbono, uma distância grande entre os planos foi estabelecida de forma que a interação de van der Waals associada a eles é desprezível. Isto faz com que a camada de Grafeno infinita possa ser considerada isolada.



**Figura 3.3:** Geometria da célula unitária de Grafeno contendo 18 átomos de carbono.

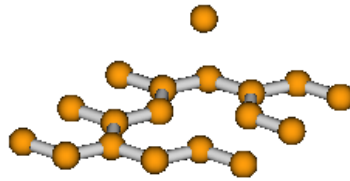
Cálculos de Dinâmica Molecular, usando o algoritmo de integração de Verlet com temperatura  $T = 0K$ , também foram efetuados com a célula unitária de 18 átomos de carbono a fim de se observar a formação de defeitos como pares pentágono-heptágono, pares adátomo-vacância, mono-vacâncias e multi-vacâncias. Estes cálculos foram realizados com 200 iterações e um passo de tempo de  $\Delta t = 0,2fs$ . O passo de tempo foi obtido através do cálculo do período de vibração do plano via fônons (modo de fônon aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), ou seja,  $\Delta t = T/200$ .

Para simular a colisão de um feixe de elétrons, ou seja, o “*Knock-on*”, em uma camada de Grafeno damos uma velocidade inicial superior a  $v_c = 0,02\text{\AA}/fs$  ( $\approx 2200\text{ m/s}$ ) para um átomo arbitrário da célula com direções variadas e aplicamos a conservação do momento linear para os demais 17 átomos da camada. Ou seja,

$$\vec{V} = -\frac{m_c}{M-m_c}\vec{v}_c = -\frac{1}{17}\vec{v}_c$$

onde  $M = 18m_c$  ( $m_c = 12\text{ a.m.u}$  sendo a massa do átomo de carbono).

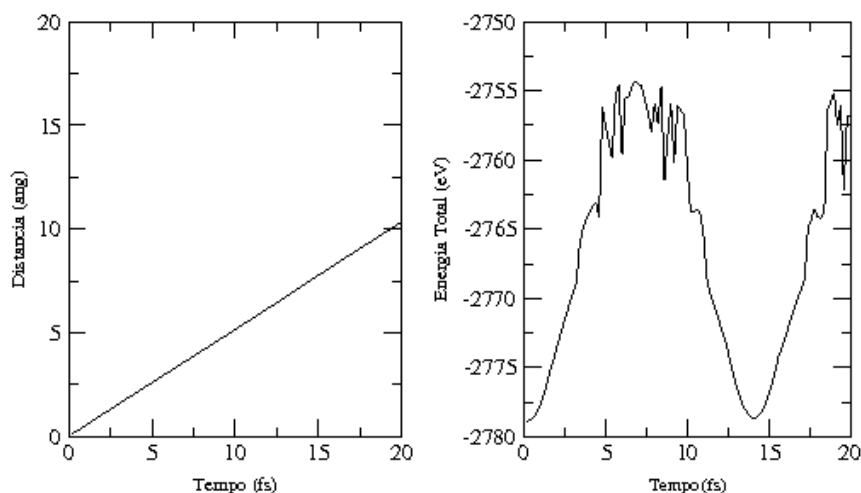
A estimativa para a magnitude das velocidades foi obtida através da energia necessária para romper uma ligação de carbono num cristal de diamante, em torno de  $0,3\text{ eV}$  aproximadamente. Isto corresponde a velocidades superiores a  $0,02\text{\AA}/fs$  ( $\geq 2200\text{ m/s}$ ). Os cálculos de Dinâmica Molecular para a célula unitária contendo 18 átomos foram feitos para velocidades que variavam entre  $0,026$  a  $0,53\text{\AA}/fs$ , com algumas direções em relação à camada de Grafeno. A partir destes cálculos, observamos a formação de mono-vacâncias quando um feixe de elétrons ou íons incide sobre a camada de Grafeno na direção  $z$  perpendicular ao plano dos átomos com intensidades acima de  $0,08\text{\AA}/fs$ . A Figura 3.4 mostra a formação de uma mono-vacância para uma velocidade de  $0,1\text{\AA}/fs$  nesta direção.



**Figura 3.4:** Formação de uma mono-vacância para uma velocidade de  $0,1\text{\AA}/fs$ .

Gráficos da distância percorrida pelo átomo bombardeado, em relação ao plano, em função do tempo e da energia eletrônica total em função do tempo são ilustrados na Figura 3.5 para a velocidade de  $0,53\text{\AA}/fs$ . No gráfico à esquerda da Figura 3.5 observamos a linearidade da curva, indicando que a distância percorrida do átomo bombardeado

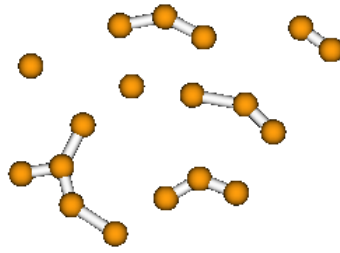
é diretamente proporcional ao tempo quando a sua velocidade é muito alta. Já no gráfico à direita da Figura 3.5 note que antes de 10fs a energia total do sistema aumenta rapidamente após o átomo ser bombardeado. Após 10fs a energia total volta a diminuir se aproximando da condição inicial do sistema. Isto ocorre porque o átomo bombardeado atinge o próximo plano de Grafeno, distante  $6,0\text{\AA}$  do primeiro plano e perpendicular a este, naturalmente ligando-se a ele.



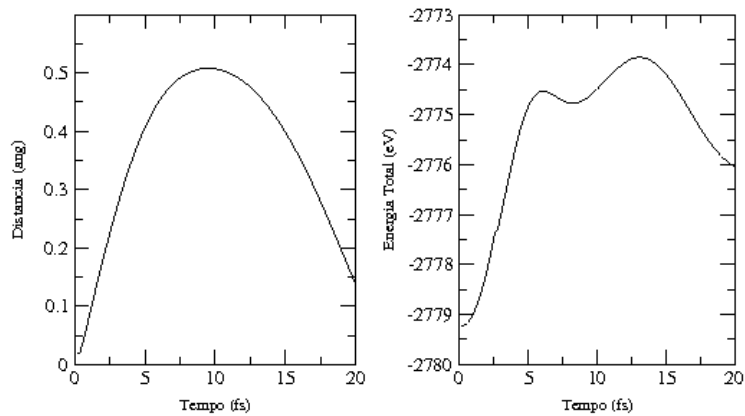
**Figura 3.5:** Distância percorrida e energia eletrônica total em função do tempo.

Além disso, observamos a tendência de formação de dímeros, átomos isolados e filamentos (fitas) de carbono quando o feixe é incidido nas direções  $x$  e  $y$  paralelas ao plano de Grafeno com intensidades superiores a  $0,1\text{\AA}/\text{fs}$ . Estas estruturas também são estáveis e por isso há uma tendência natural pela busca destas configurações. A Figura 3.6 mostra a formação de dímeros, trímeros, átomos isolados e filamentos de carbono quando o feixe de elétrons atinge a camada de Grafeno nas direções planares  $x$  e  $y$  com intensidade igual a  $0,53\text{\AA}/\text{fs}$ . Note que este é um caso extremo de um processo de evaporação.

Para velocidades inferiores a  $0,1\text{\AA}/\text{fs}$  nas direções planares  $x$  e  $y$ , observamos que as ligações C-C (entre carbonos) não são rompidas, retornando à configuração inicial do sistema com a evolução do tempo. Esta situação pode ser vista na Figura 3.7 através da curva da distância percorrida pelo átomo bombardeado no plano de Grafeno em função do tempo. A evolução temporal da energia eletrônica total também é mostrada na Figura 3.7. No gráfico à esquerda da Figura 3.7 observamos que o átomo bombardeado retorna ao plano de Grafeno à medida que o tempo aumenta. Isto é representado pela curva parabólica da distância percorrida do átomo bombardeado. Já no gráfico à direita da Figura 3.7 note que antes de 10 fs a energia total do sistema aumenta rapidamente após



**Figura 3.6:** Formação de filamentos de carbono.



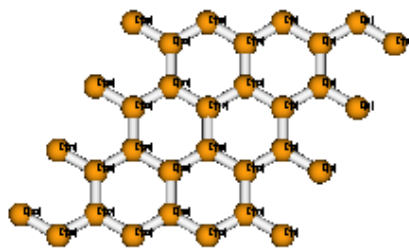
**Figura 3.7:** Distância percorrida e energia eletrônica total em função do tempo.

o átomo ser bombardeado. Após 12fs a energia total volta a diminuir se aproximando da condição inicial do sistema. Isto ocorre porque, para baixas velocidades, o átomo bombardeado volta ao plano de Grafeno.

Para as direções escolhidas até agora, não observamos a formação de defeitos como pares pentágono-heptágono e átomos adicionados (também chamados de *adátomos*) na camada de Grafeno. Para isto, demos prosseguimento aos cálculos de Dinâmica Molecular por primeiros princípios no SIESTA com diferentes intensidades e ângulos em relação ao plano 2-D, afim de observarmos a formação destes defeitos.

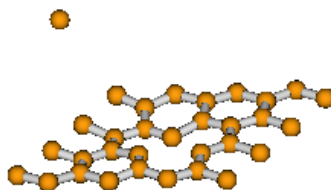
Realizamos um conjunto de testes em uma camada de Grafeno contendo 32 átomos de carbono na célula unitária, construção 4x4, de tamanho  $a = 8,65\text{Å}$ ,  $b = 5,0\text{Å}$  e  $c = 6,0\text{Å}$ . Neste caso, escolhemos um dos átomos para simular o efeito de “*knock-on*” em uma camada de Grafeno, aplicando a conservação do momento linear para os outros 31 átomos da camada. A Figura 3.8 abaixo mostra a geometria otimizada da camada de Grafeno contendo 32 átomos de carbono, cujo parâmetro de rede encontrado foi de  $2,49\text{Å}$ .

A partir disto, alguns testes foram realizados variando a intensidade e direção da velocidade inicial do átomo bombardeado da camada. Alguns valores usados foram 0,05, 0,08, 0,11, 0,23 e 0,30 Å/fs com ângulos iguais a 0, 30, 55, 70 e 90 graus em relação à direção  $z$ .



**Figura 3.8:** Geometria da célula unitária de Grafeno contendo 32 átomos de carbono.

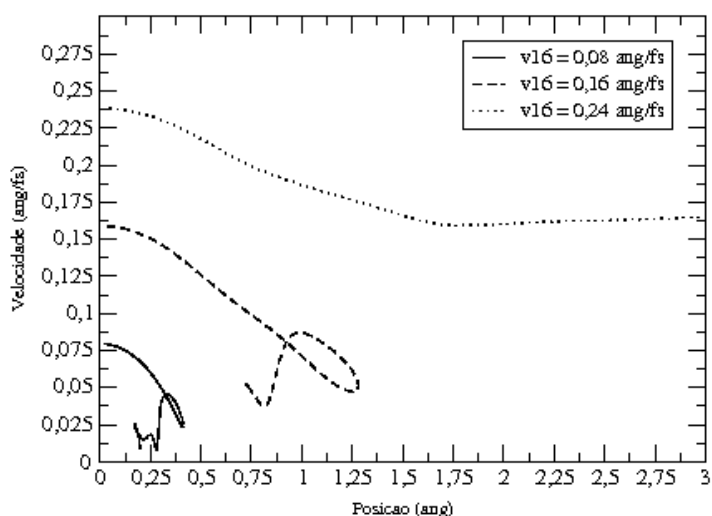
A Figura 3.9 mostra a geometria da camada de Grafeno durante a dinâmica do sistema quando o átomo bombardeado do plano é arremessado para fora do plano num ângulo de 70 graus em relação à direção  $z$ .



**Figura 3.9:** Geometria da camada de Grafeno para a colisão de um átomo no plano a 70 graus em relação à direção  $z$ .

Um gráfico da trajetória no espaço de fase para a coordenada radial do átomo bombardeado, relativo a sua posição inicial, é ilustrado na Figura 3.10. Três velocidades são consideradas com a mesma direção (com um ângulo de 70 graus em relação à direção  $z$ ). A linha pontilhada corresponde ao caso em que o átomo bombardeado é arremessado para fora da camada de Grafeno enquanto as linhas reta e tracejada correspondem a casos onde a camada de Grafeno é restaurada. Observe que para as velocidades iniciais iguais a  $0,08\text{\AA}/\text{fs}$  e  $0,16\text{\AA}/\text{fs}$ , a velocidade resultante do átomo bombardeado diminui à medida que os átomos da camada de Grafeno se rearranjam à configuração inicial, conforme mostra a trajetória elíptica no espaço de fase. Para a velocidade inicial igual a  $0,24\text{\AA}/\text{fs}$ , vemos que a velocidade resultante do átomo bombardeado diminui levemente enquanto ele é arrancado do plano e após permanece praticamente constante à medida que ele se afasta da camada de Grafeno.

As tabelas 3.1 e 3.2 abaixo mostram a variação da energia cinética do átomo bombardeado para dois ângulos. Através destes resultados nós podemos estimar a quantidade de energia transferida à camada durante a colisão.



**Figura 3.10:** Trajetória no espaço de fase para três colisões distintas.

Velocidade total (ang/fs)	Energia cinética inicial (eV)	Energia cinética final (eV)	Varição da energia cinética (eV)
0,092	5,228	0,163	- 5,065
0,137	11,754	0,833	- 10,921
0,183	20,888	3,841	- 17,047

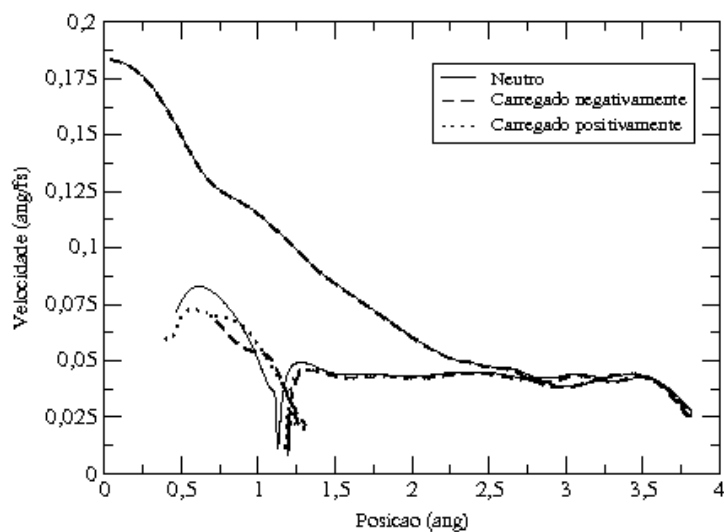
**Tabela 3.1:** Variação da energia cinética do átomo bombardeado para um ângulo igual a 55 graus.

Velocidade total (ang/fs)	Energia cinética inicial (eV)	Energia cinética final (eV)	Varição da Energia cinética (eV)
0,079	3,919	0,041	- 3,878
0,159	15,678	1,733	- 13,945
0,238	35,245	16,967	- 18,278

**Tabela 3.2:** Variação da energia cinética do átomo bombardeado para um ângulo igual a 70 graus.

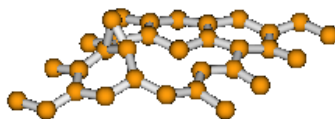
Para avaliar como a camada de Grafeno se comporta quando uma carga eletrônica é adicionada ou retirada do sistema, alguns cálculos foram realizados mas não obtivemos resultados muito significativos. Um gráfico da trajetória no espaço de fase foi feito para o sistema carregado positivamente e negativamente, em comparação com o sistema neutro (Figura 3.11). Observe que a velocidade resultante do átomo bombardeado, para as 3 curvas, diminui após o Knock-on enquanto o átomo se afasta da camada de Grafeno até 3,75Å. Após esta distância do plano, o átomo bombardeado retorna a uma configuração próxima da inicial com velocidade praticamente constante. Note que a camada de Grafeno não sofre muitas alterações durante a evolução temporal quando o sistema é carregado com uma carga eletrônica somente.

A Figura 3.12 mostra um par adátomo-vacância formado depois de um dos processos de “*knock-on*” para a velocidade do átomo bombardeado igual a 0,11Å/fs e ângulo de 55 graus, em relação à direção  $z$ . Este defeito consiste de um átomo adicionado ao plano



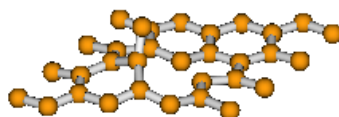
**Figura 3.11:** Trajetória no espaço de fase para a camada de Grafeno carregada positivamente e negativamente, em comparação com a camada neutra.

próximo a uma vacância.



**Figura 3.12:** Formação de um par adátomo-vacância.

Com o intuito de encontrar um mínimo estável para a configuração deste defeito, um cálculo de otimização, com e sem polarização de spin, foi realizado utilizando os resultados encontrados no cálculo de dinâmica molecular que resultou em um par adátomo-vacância. A Figura 3.13 abaixo mostra este defeito depois de um processo de otimização.



**Figura 3.13:** Otimização de um par adátomo-vacância.

A energia de formação deste defeito é calculada a partir da diferença entre as energias



totais do par adátomo-vacância e do grafeno puro, ou seja,

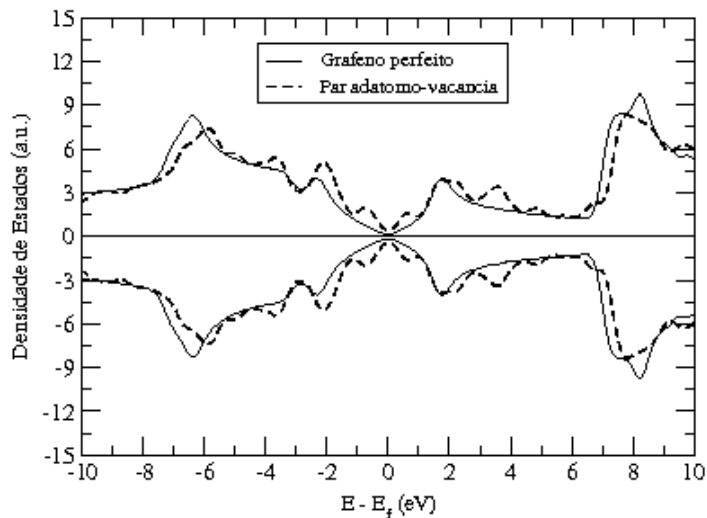
$$E_{form} = E_T^{defeito} - E_T^{puro}.$$

A energia de formação encontrada para um par adátomo-vacância foi de 10,4 eV, mostrando que a formação deste defeito não é tão favorável assim.

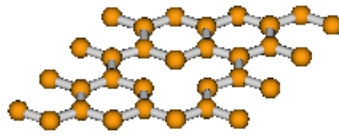
Para obtermos um gráfico da densidade de estados (DOS) de boa qualidade foi necessário avaliar primeiramente como a curva da DOS variava com o número de pontos-k. Os testes foram realizados com 1, 4, 16, 36 e 64 pontos-k sendo que a melhor descrição da DOS foi obtida com 64 pontos-k. Obviamente, quanto maior o número de pontos-k melhor é a qualidade da curva da densidade de estados, porém maior será o custo computacional também. Com isto, cálculos com e sem polarização de spin, usando uma célula unitária com 32 átomos e um “*grid*” no espaço recíproco com 64 pontos-k, foram realizados. O cálculo de um defeito adátomo-vacância resultou em uma polarização de spin nula. A Figura 3.14 abaixo mostra a densidade de estados (DOS), em relação ao nível de Fermi, para este defeito otimizado, em comparação com a camada de Grafeno puro.

Este defeito não mostrou nenhuma polarização de spin resultante (Ver Figura 3.14) e a densidade de estados de um par adátomo-vacância mostrou poucas alterações no nível de Fermi. É importante dizer aqui que o sistema puro (ou seja, a camada de Grafeno sem defeitos) exibiu polarização de spin total nula.

Outro defeito estável encontrado em nosso trabalho foi a formação de uma mono-vacância. A geometria otimizada deste defeito, para uma célula unitária contendo 31 átomos de carbono, está ilustrada na Figura 3.15.

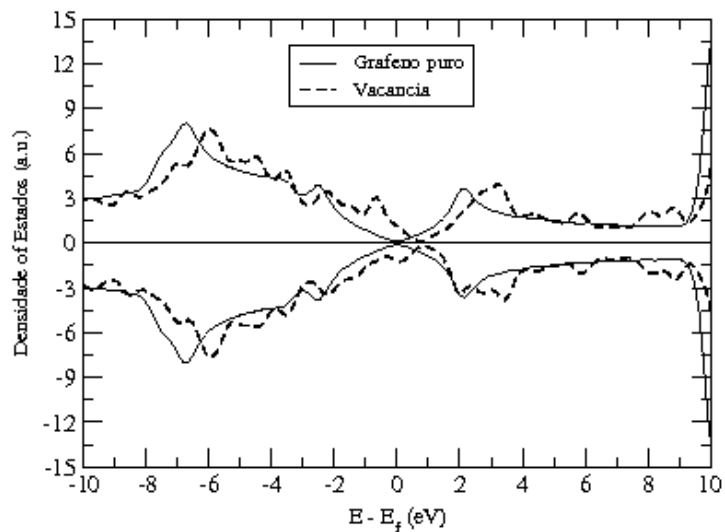


**Figura 3.14:** Densidade de estados de um par adátomo-vacância.



**Figura 3.15:** Geometria otimizada da camada de Grafeno contendo uma mono-vacância.

Para este caso, nós não podemos calcular a energia de formação deste defeito unívocamente uma vez que o ambiente químico é desconhecido. Apesar disto, um cálculo com polarização de spin foi realizado e o resultado encontrado foi uma polarização de spin resultante de 1,27 magnetons de Bohr. Esta polarização de spin pode estar relacionada às alterações significativas na densidade de estados no nível de Fermi, resultando numa possível criação de estados magnéticos devido ao momento de dipolo magnético resultante não-nulo. Estudos teóricos recentes [47] têm mostrado que alguns defeitos em camadas de Grafeno podem induzir magnetismo, de acordo com as nossas previsões.

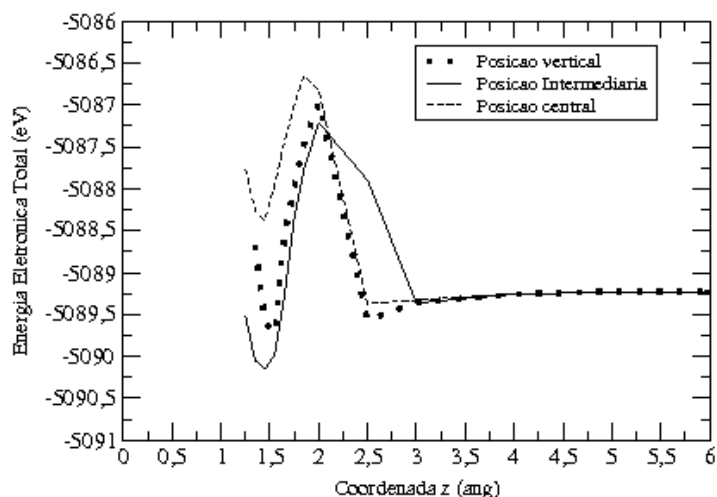


**Figura 3.16:** Densidade de estados de uma mono-vacância.

A Figura 3.16 acima mostra a densidade de estados (DOS) para uma mono-vacância, em comparação com a camada de Grafeno puro.

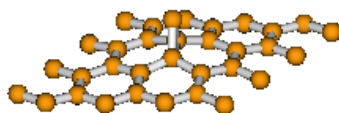
Baseado nos defeitos encontrados neste trabalho, a formação de outros defeitos também foi estudada como a adsorção de um átomo de carbono ou de uma cadeia pequena de átomos de carbono em camadas de Grafeno com ou sem vacâncias. Primeiramente, caracterizamos a adsorção de um átomo de carbono em uma camada de Grafeno efetuando cálculos de otimização para diversos valores da coordenada  $z$  do átomo de carbono adsorvido sobre

a camada de Grafeno para três possíveis localizações (posições central, intermediária e vertical em relação ao hexágono do plano de Grafeno) . A energia eletrônica total em função da coordenada  $z$  para estas três localizações são mostradas na Figura 3.17.



**Figura 3.17:** Gráfico da energia total em função da coordenada  $z$  para três possíveis localizações do átomo adsorvido.

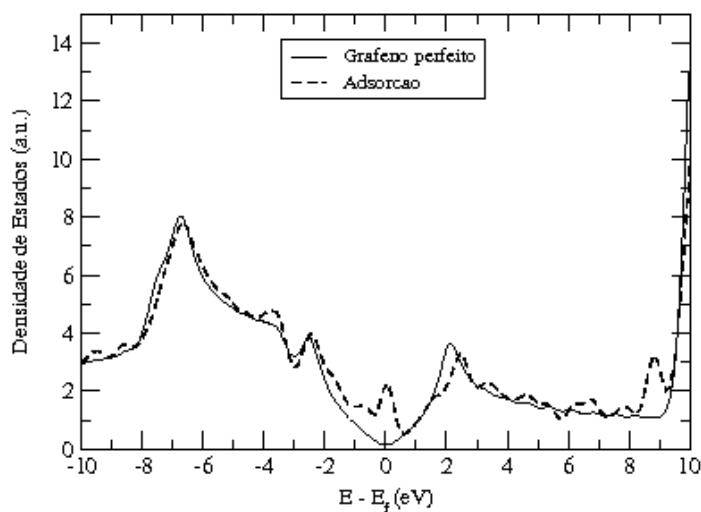
A partir do gráfico acima, concluímos que a localização do átomo de carbono adsorvido que resulta na menor energia possível é a posição intermediária em relação ao hexágono do plano de Grafeno, distante  $1,45\text{\AA}$  dele. A geometria otimizada encontrada (contendo 33 átomos de carbono) para a adsorção de um átomo de carbono na camada de Grafeno pode se vista na Figura 3.18.



**Figura 3.18:** Geometria encontrada para a adsorção de um átomo de carbono na camada de Grafeno.

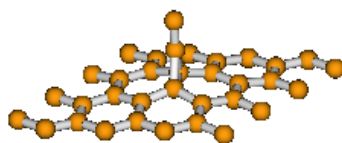
Para defeitos como adsorção de um átomo ou de uma cadeia de átomos não é possível calcular unívocamente a energia de formação, pois o ambiente químico é desconhecido como no caso da vacância. Entretanto, um gráfico da densidade de estados (DOS), em relação ao nível de Fermi, para a adsorção de um átomo de carbono na camada de Grafeno foi feito e está ilustrado na Figura 3.19. Note que a densidade de estados, não-polarizada,

exibiu um pico no nível de Fermi.



**Figura 3.19:** Densidade de estados da adsorção de um átomo de carbono na camada de Grafeno.

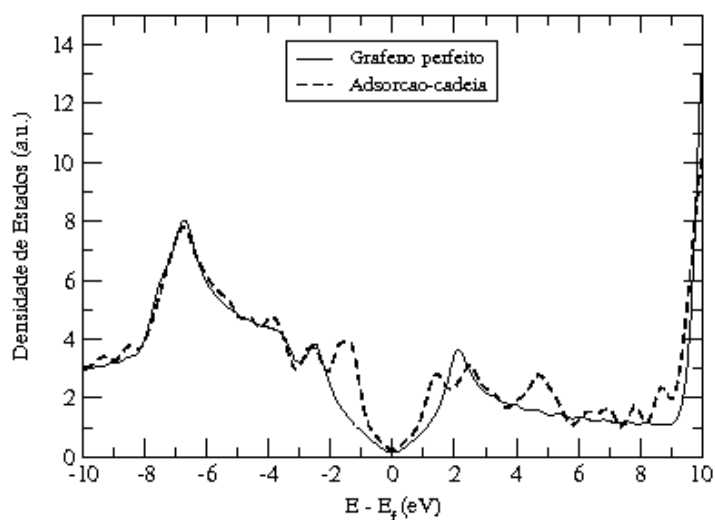
Após a caracterização deste defeito, estudamos a possibilidade da formação estável da adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono em uma camada de Grafeno. Através de um cálculo de otimização encontramos a geometria estável (contendo 34 átomos de carbono) mostrada na Figura 3.20.



**Figura 3.20:** Geometria encontrada para a adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno.

A densidade de estados (DOS), em relação ao nível de Fermi, para a adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono em uma camada de Grafeno está ilustrada na Figura 3.21. Através deste gráfico notamos que a DOS, não-polarizada, mostrou poucas alterações no nível de Fermi.

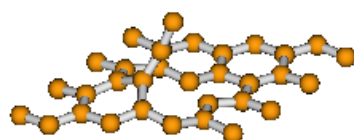
Após ter estudado esta nova classe de defeitos, uma outra classe pode ser inserida neste trabalho como o estudo da adsorção de um átomo ou de uma cadeia de átomos de



**Figura 3.21:** Densidade de estados da adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno.

carbono na camada de Grafeno incluindo vacâncias . Entretanto, o estudo da adsorção de um átomo de carbono na camada de Grafeno com uma mono-vacância próxima já foi feito anteriormente e este defeito é mais conhecido como par adátomo-vacância. Já a caracterização da adsorção de uma cadeia de átomos de carbono com uma vacância ainda não foi feita até esta etapa.

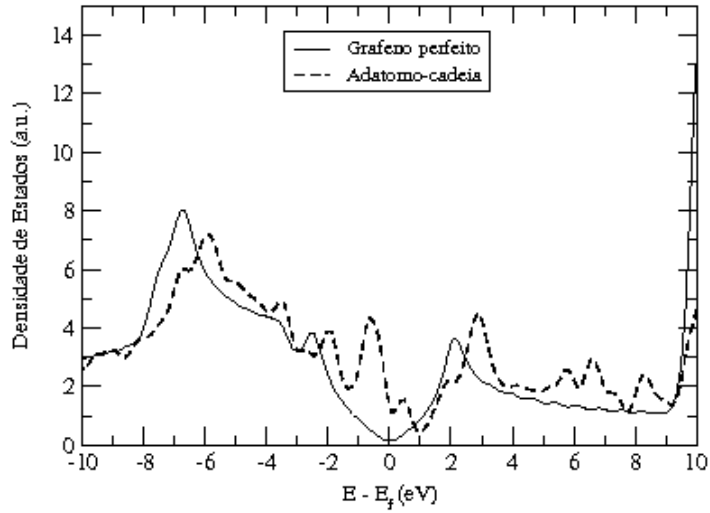
Agora mostraremos os resultados encontrados para uma cadeia de dois átomos de carbono adsorvidos sobre a camada de Grafeno com uma vacância. A configuração atômica da camada de Grafeno com este defeito (contendo 33 átomos de carbono) depois de um cálculo de otimização está mostrada na Figura 3.22.



**Figura 3.22:** Geometria encontrada para a adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno com uma mono-vacância.

O gráfico da densidade de estados deste sistema, ilustrado na Figura 3.23, exhibe alterações significativas no nível de Fermi.

Embora a energia de formação não pode ser calculada para este defeito pelos mesmos motivos discutidos anteriormente, uma análise quantitativa a respeito da formação de



**Figura 3.23:** Densidade de estados da adsorção de uma cadeia de dois átomos de carbono na camada de Grafeno com uma mono-vacância.

alguns pares de defeitos pode ser discutida aqui. Primeiramente, vamos calcular a energia necessária para formar um sistema com uma mono-vacância (contendo 31 átomos de carbono) e outro sistema com um átomo de carbono adsorvido sobre a superfície da camada de Grafeno (contendo 33 átomos de carbono) através da expressão:

$$\Delta E = E_T^{vac}[31] + E_T^{adsor}[33] - 2E_T^{puro}[32],$$

onde  $E_T^{vac}[31]$  é a energia total da camada de Grafeno com uma mono-vacância,  $E_T^{adsor}[33]$  é a energia total da camada de Grafeno com um átomo de carbono adsorvido e  $E_T^{puro}[32]$  é a energia total da camada de Grafeno puro (ou seja, sem defeitos). O cálculo de  $\Delta E$  resultou, segundo nossos cálculos, em  $14,57eV$ . Este valor encontrado nos informa que a formação deste par de defeitos não é muito favorável.

Outro par de defeitos que pode ser analisado é a formação da adsorção de um átomo e de uma cadeia de dois átomos de carbono separadamente. Para isto comparamos a soma das energias totais de dois sistemas com um átomo de carbono adsorvido sobre a superfície (contendo 33 átomos de carbono cada sistema), separadamente, em relação à soma das energias totais do sistema puro (contendo 32 átomos de carbono) e do sistema com uma cadeia de dois átomos de carbono adsorvidos sobre a superfície (contendo 34 átomos de carbono). A diferença de energia entre estes dois pares de sistemas é calculada por meio da seguinte equação:

$$\Delta E = 2E_T^{adsor}[33] - (E_T^{puro}[32] + E_T^{adsor-cad}[34]).$$

O valor encontrado, segundo nossos cálculos, foi de 5,997 eV. Este valor nos informa que a aglutinação de átomos de carbono, inicialmente isolados na superfície, na formação de cadeia atômica é um processo energeticamente favorável.

Também comparamos a soma das energias totais do sistema com um par adátomo-vacância, ou seja, um átomo de carbono adsorvido sobre a superfície próximo a uma vacância (contendo 32 átomos de carbono) e do sistema com um átomo de carbono adsorvido sobre a superfície (contendo 33 átomos de carbono) em relação à soma das energias totais do sistema puro (contendo 32 átomos de carbono) e do sistema com uma cadeia de dois átomos de carbono adsorvidos sobre a superfície com uma vacância (contendo 33 átomos de carbono). A diferença de energia entre estes novos dois pares de sistemas é calculada por meio da seguinte equação:

$$\Delta E = (E_T^{adsor-vac}[32] + E_T^{adsor}[33]) - (E_T^{puro}[32] + E_T^{adsor-cad-vac}[33]).$$

Para estes dois pares de sistemas encontramos um valor de 6,012 eV, que é muito próximo do valor de  $\Delta E$  encontrado acima. Este valor nos informa que a aglutinação de átomos de carbono na forma de uma cadeia também é favorável próximo a uma vacância.

# Conclusões e Perspectivas

Para investigarmos a formação de alguns defeitos estáveis em camadas de Grafeno como pares pentágono-heptágono, átomos adicionados, mono-vacâncias e multi-vacâncias, realizamos cálculos de primeiros princípios, utilizando-se da metodologia descrita no Capítulo 1, ou seja, teoria do funcional da densidade, pseudopotenciais suaves de norma conservada de Troullier-Martins, na forma fatorada de Kleinman-Bylander, e funções de onda de um elétron expressas como combinação linear de pseudo-orbitais atômicos numéricos de alcance finito.

Usando esta metodologia, nós observamos que, para velocidades inferiores a  $0,11\text{\AA}/fs$  em algumas direções, as ligações entre carbonos C-C não são rompidas, restaurando a configuração inicial do sistema com a evolução do tempo. Para velocidades maiores do que  $0,30\text{\AA}/fs$  em qualquer direção, nós observamos que a configuração do sistema tende a situações de vacâncias isoladas. Para velocidades superiores a  $0,1\text{\AA}/fs$  nas direções  $x$  e  $y$  paralelas ao plano de Grafeno, observamos a tendência de formação de dímeros, átomos isolados e filamentos (fitas) de carbono.

Também estudamos a influência de carga na camada de Grafeno verificando a formação ou não de defeitos na camada, porém não obtivemos resultados interessantes com a carga resultante igual a uma carga eletrônica apenas. A influência de uma carga resultante com mais de uma carga eletrônica será estudada posteriormente.

Nós também observamos a formação de um defeito atômico conhecido como um par adátomo-vacância em uma de nossas simulações, concordando com os resultados experimentais mostrados na referência [52]. A energia de formação deste defeito de  $10,4\text{ eV}$  nos mostra que a formação de um par adátomo-vacância não é muito favorável. Outro fato importante encontrado em nossos cálculos foi que este defeito apresentou polarização de spin total nula e poucas alterações na densidade de estados no nível de Fermi.

Além disso, nós encontramos que uma mono-vacância também é um defeito estável possível, apresentando alterações significativas na densidade de estados no nível de Fermi, em comparação com o sistema puro. Também encontramos, para este defeito, uma polarização de spin total de  $1,27$  magnetons de Bohr, resultando em uma possível criação de estados



magnéticos devido ao momento de dipolo magnético total não-nulo. Estudos teóricos recentes têm mostrado que alguns defeitos em camadas de Grafeno podem induzir magnetismo de acordo com o que foi previsto em nosso trabalho.

A caracterização de outros defeitos atômicos como a adsorção de um átomo de carbono ou de uma cadeia pequena de átomos de carbono em camadas de Grafeno com ou sem vacâncias também foi feita neste trabalho. Diferenças de energia foram calculadas para a formação de alguns pares de defeitos e então comparadas.

Como perspectivas futuras, estamos realizando neste momento a caracterização dos defeitos citados acima usando um conjunto de bases DZP (incluindo funções de polarização), que é uma base melhor e mais completa. Além disso, pretendemos realizar testes com diferentes tamanhos de células unitárias, como as construções 2x2 (contendo 8 átomos de carbono) e 6x6 (contendo 72 átomos de carbono), com a intenção de verificar a existência de interação entre as vacâncias de células unitárias vizinhas devido às condições periódicas de contorno.

Futuramente, pretendemos publicar um artigo científico apresentando os nossos resultados e também realizar cálculos de dinâmica molecular para o composto Nitreto de Boro (BN), que possui muitas semelhanças com o Grafeno, comparando assim os resultados encontrados.

# Referências

---

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **79**, 489 (1926).
- [2] J. M. Vianna, A. Fazzio e Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004;
- [3] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [4] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).
- [5] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999);
- [6] J. A. Pople, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1267 (1999);
- [7] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [9] W. Koch e M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, John Wiley Sons, New York, 2001.
- [10] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [11] E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
- [12] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [13] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [15] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [16] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [18] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988) e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [19] J. P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 88001 (1986).
- [20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997) e A. D. Becke, *J. Comp. Chem.* **20**, 63 (1999).
- [23] O. Gunnarsson, M. Johnson e B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **20**, 3136 (1979).
- [24] R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **109**, 3760 (1998).
- [26] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan e P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [27] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov e G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [28] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov e G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **69**, 075102 (2004).
- [29] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [30] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [31] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [32] A. Zunger e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **18**, 5449 (1978).
- [33] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189(1980).
- [34] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [35] S. G. Louie, S. Froyen e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [36] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [37] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres, 1998.

- [38] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996); D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997); J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002). A metodologia dessas referências está implementada no programa SIESTA, utilizado em nossos estudos.
- [39] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [40] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [41] L. C. Balbás, J. L. Martins e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **64**, 165110 (2001).
- [42] A. R. Leach, *Molecular Modelling-Principles and Applications*, 2aEd. (2001).
- [43] F. Yonezawa, *Molecular Dynamics Simulations-Solid State Sciences* **103**, 1aEd. (1990).
- [44] B. J. Alder e T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [45] M. J. Gillan, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 689 (1989).
- [46] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [47] F. Banhart, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1181 (1999).
- [48] K. Nordlund, J. Keinonen, T. Matilla, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 699 (1996).
- [49] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirviö, E. Salonen, J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **63**, 245405 (2001).
- [50] A. Hansson, M. Paulsson, S. Stafström, *Phys. Rev. B* **62**, 7639 (2000).
- [51] C. P. Ewels, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Chem. Phys. Lett.* **351**, 178 (2002).
- [52] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, *Nature* **430**, 870 (2004).
- [53] A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [54] P. O. Lehtinen et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 17202 (2003).
- [55] R. H. Telling, C. P. Ewels, A. A. El-Barbary, M. I. Heggie, *Nature Mater.* **2**, 333 (2003).
- [56] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **68**, 144107 (2003).

- [57] A. V. Krasheninnikov et al., *Phys. Rev. B* **69**, 073402 (2004).
- [58] C. P. Ewels, R. H. Telling, A. A. El-Barbary, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 25505 (2003).