

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE VAN  
DER WAALS NO CONTEXTO DA  
TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE E APLICAÇÕES EM  
NANOESTRUTURAS**

Matheus Josué de Souza Matos

Agosto de 2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICEX**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS, SUPERFÍCIES E**  
**NANO-ESTRUTURAS**

**MATHEUS JOSUÉ DE SOUZA MATOS**

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS NO**  
**CONTEXTO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E**  
**APLICAÇÕES EM NANOESTRUTURAS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**BELO HORIZONTE, MG**

**11 DE AGOSTO DE 2009**

MATHEUS JOSUÉ DE SOUZA MATOS

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS NO  
CONTEXTO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E  
APLICAÇÕES EM NANOESTRUTURAS**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Orientador:

*Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni*

BELO HORIZONTE, MG

11 DE AGOSTO DE 2009

MATHEUS JOSUÉ DE SOUZA MATOS

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS NO  
CONTEXTO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E  
APLICAÇÕES EM NANOESTRUTURAS**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Data de aprovação: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

*Prof. Hélio Chacham*

DFIS - UFMG

---

*Prof. Cristiano Fantini*

DFIS - UFMG

---

*Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni*

DFIS - UFMG

*A minha vizinha (mãinha) **Dona Diná**  
(in memoriam)*

*e*

*a minha amada **Geane**,  
por escolher os caminhos mais tortuosos  
só para estar ao meu lado.*

# AGRADECIMENTOS

“A vida é mais simples do que a gente pensa; basta aceitar o impossível, dispensar o indispensável e suportar o intolerável” (Kathleen Norr). Não suportaria tal simplicidade se não existissem as pessoas em meu caminho que me ajudassem sempre a levantar e lutar. À elas, agora, os meus agradecimentos.

Primeiramente agradeço ao **Mário** pela orientação paciente deste trabalho, por estar sempre disponível a ajudar e a dar uma formação mais completa em física, e pela amizade.

Parte desse trabalho foi feita utilizando uma implementação recente do SIESTA do **Jose M. Soler** e o **Guilherme Roman-Perez**. Isso não seria possível sem o contato da **Simone**. Agradeço aos três pela oportunidade.

Agradeço à minha mãe (**Dona Nívia**) por estar perto (mesmo longe) e disposta a dar-me todo o seu amor. Aos meus irmãos pela união e força sempre (os três samurais), **Vamberto** (o Samurai ancião) e a **Bigão** (o pequeno Samurai). Ao companheiro de minha mãe **Mirão** por ser sempre um grande amigo e pai. Agradeço também a minha família de CAMPINAS: Adalex, Tia Aninha, Danúbia, Daniela, Danilo e Tio Tiquinho, pelo apoio de sempre e pelo apoio na viagem para BH.

Agradecimentos ao meu amor, **Geane**, a quem dedico essa dissertação, por aguentar meu stress, por fazer meus chás, e por tornar os meus dias tão felizes.

A minha chegada em BH não teria sido tão tranquila se eu não tivesse encontrado a minha segunda família. Obrigado **Juliana** (Ju), **Maria**, **Fernanda** (nanda), **Bruno** e **Gustavo**, por receber o baiano sem ao menos conhecer, pelo simples desejo de ajudar. Obrigado pela hospitalidade, conforto, carinho, e pela amizade que tende sempre a aumentar. Não poderia esquecer a Carmem, e a Sofia, companheira dos cafés da manhã!!!

O que seria de mim sem meus amigos??!!! Agradecimentos sinceros aos meus irmãos de alma (SL), **Eduardo**, **Alan** e **Lula** por mesmo de longe estarem presentes no meu cotidiano, sendo sempre os verdadeiros amigos.

Agradeço ao grupo de Estrutura eletrônica pela convivência sadia e pela amizade. Ao **Eduardo** (Diniz) pelas proveitosas discussões, a **Sabrina** (Sassá), ao **Ronaldo**, **Angélica**, **Fred** (fred mercury prateadooooo), **Viviane**, **Joice**, **Aline**, **Kagimura** (Kagimas), **Lídia**, **Massote**, **Ingrid** (ibagon), **Marquinhos**, ao **Ricardo**, e ao **Chacham** pela simplicidade e acessibilidade.

Tá faltando uns aqui, mas eles estão logo abaixo.

Tenho que criar um parágrafo completo pra agradecer aos meus amigos do Piauí. A todos eles, obrigado pelas longas conversas no almoço e nas reuniões depois do almoço, pelos babinhas no CEU, pelo moidão, pelas discussões sobre tudo, inclusive física, e pela amizade. São eles: os batatas **André** (o baxim), **Maurisan**, **Irismar**, **Jonathan** (J); os big-brother **Alexandre** (medão), **Whitemberg**, **Manoel** (Pitel), **Diego** (00); além de **Heliques**, **Jonas** (joaninha), e o meu caro confrade **Alexandre Gutenberg** (o Negão).

Agradeço aos amigos encontrados na pós pelas resenhas, conversas, brincadeiras e pelos estudos. Fernando (KK), Breno, Elisabeth, Carlos Parra, Ana Paula Barboza por ser tão “espiritosa”, Ana Paula Gomes por ser tão “maluquinha e gente boa”, Ed(milson), Mariana, Leo diagonal, Além do Mar, Marcelo Valadares, Marcelo Pará, Anna Lúcia e José Eduardo, Camilla e Ive (ivizinha) por serem sempre tão receptivas e “supergentesfinas”, aos amigos baianos, Zé Geraldo, Alana e Thonimar (tony do mar), e Arapiraca, ao André Gontijo, Romero, Filypão, Jean (tudo vai dar certo no final) e Wanderson, Luciano (lulu) e Júlio (mansur), ao Pablo e Júlia, Andrezão e Denise, Ricardo e Daniele (dani molinha), e a todos os outros que por ventura eu tenha esquecido de citar, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos professores **Monken**, **Schor**, **Sebastião** e **Dickman**, pelo aprendizado nas disciplinas.

Agradecimentos sinceros aos amigos do Pará, Telma e Wallon, por serem uma companhia tão agradável.

Agradeço à **Shirley** e a **Clarice** por cuidarem tão bem da biblioteca e serem tão prestativas, e **Marluce** e a **Ieda** pela sua ajuda na secretaria da pós.

E agradeço à **CAPES** pelo apoio financeiro.

*“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar; é melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver..”*

*“A cada dia que vivo, mais me convenço de que o desperdício da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca, e que, esquivando-se do sofrimento, perdemos também a felicidade.”*

— MARTIN LUTHER KING & CARLOS DRUMMOND DE ANDRADE

# RESUMO

O termo de dispersão da interação de van der Waals é uma manifestação da energia de correlação eletrônica, e é fundamental na descrição de vários sistemas físicos. Apesar da solução exata da Teoria do Funcional da Densidade conter toda a descrição desse tipo de interação, a implementação da teoria com aproximações para o funcional de troca-correlação traz dificuldades para o correto tratamento dessas interações. Neste trabalho, investigamos desenvolvimentos metodológicos que visam corrigir essa limitação. No primeiro deles, implementamos um potencial semi-empírico para o termo de dispersão de London e o incorporamos como uma correção na energia de Kohn-Sham. No segundo, estudamos a construção de um funcional de troca-correlação para o tratamento das interações de van der Waals por primeiros princípios. Ambos os casos foram testados com aplicações em sistemas constituídos por nanoestruturas interagindo entre si ou com outras moléculas por meio desse tipo de interação. Como exemplos, citamos a adsorção de benzeno e oxigênio em nanotubos de carbono, a deposição de nanotubos sobre redes de moléculas de silanos, adsorção de uma molécula biológica, a adenina, em grafeno, e a interação de folhas de grafeno com nanotubos e fulerenos.

**Palavras-chave:** DFT, van der Waals, correlação

# ABSTRACT

The dispersion term in van der Waals interaction is a manifestation of electronic correlation energy, and it is fundamental in the description of several physical systems. In spite of the exact solution of Density Functional Theory contains all description of this kind of interaction the implementation of the theory with approximations for the exchange correlation functional brings difficulties for the correct treatment of these interactions. In this work, we investigate methodological developments which aim to overcome this limitation. In the first one, we implemented a semiempirical potential for the London dispersion term which was incorporated as a correction in the Kohn-Sham energy. As for the second, we studied the construction of an exchange correlation functional for the first-principles treatment of van der Waals interaction. Both cases were tested with applications in systems formed by nanostructures interacting among themselves or with other molecules by means of this kind of interaction. As examples, we cite the adsorption of benzene and oxygen in carbon nanotubes, the deposition of nanotubes on top of arrays of silanes molecules, the adsorption of biological molecule, adenine, in graphene, and the interaction of graphene sheets with nanotubes and fullerenes.

**Keywords:** DFT, van der Waals, correlation

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS</b>	<b>xiv</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA</b>	<b>4</b>
1.1 Considerações Gerais . . . . .	4
1.2 Aproximação de Hartree, Hartree-Fock e Interação de Configuração . . . . .	7
1.3 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	10
1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	10
1.3.2 Equações de Kohn-Sham . . . . .	12
1.3.3 Energia de Troca-correlação e a Fórmula de Conexão Adiabática . . . . .	14
1.3.4 Aproximações na Teoria do Funcional Densidade: LDA e GGA . . . . .	17
1.4 A Teoria do Pseudopotencial . . . . .	19
1.4.1 Introdução . . . . .	19
1.4.2 Construindo Pseudopotenciais . . . . .	20
1.5 Implementação do Método <i>ab-initio</i> : SIESTA . . . . .	23
Funções de Base . . . . .	24
Erro de Superposição de Base . . . . .	26
Construção do Hamiltoniano . . . . .	26
<b>2 INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS</b>	<b>28</b>

2.1	Introdução . . . . .	28
2.2	Energia de vdW Entre Dois Átomos de Hidrogênio . . . . .	29
2.3	Forma Assintótica para Outras Geometrias e Limitações da Aproximação . . . . .	32
<b>3</b>	<b>DFT COM CORREÇÕES SEMI-EMPÍRICAS DAS INTERAÇÕES DE VDW</b>	<b>34</b>
3.1	Introdução . . . . .	34
3.2	Descrição Semi-empírica das Interações de vdW no DFT . . . . .	35
3.2.1	Os Coeficientes $C_6$ . . . . .	35
3.2.2	A Função de Corte . . . . .	36
3.2.3	Correções de Força e Stress . . . . .	37
3.3	Propriedades Estruturais e Energéticas do Grafite . . . . .	38
3.4	Resultados e Discussões . . . . .	40
3.4.1	Implementação da Correção no Programa SIESTA . . . . .	40
3.4.2	Determinação da Constante de Corte . . . . .	43
3.4.3	Aplicações . . . . .	47
	Grafite-BN . . . . .	47
	Par de Benzeno . . . . .	49
<b>4</b>	<b>CORRELAÇÕES NÃO-LOCAIS NO DFT</b>	<b>53</b>
4.1	Introdução . . . . .	53
4.2	Funções Resposta . . . . .	53
4.2.1	Função Dielétrica . . . . .	54
	Blindagem . . . . .	55
4.2.2	Função Resposta da Densidade . . . . .	57
4.2.3	Teorema de Flutuação-Dissipação: energia de troca e correlação e a função resposta . . . . .	59
4.3	Aproximação de Potencial Completo . . . . .	60
4.4	Funcional Não Local para qualquer Geometria . . . . .	62
4.4.1	Aproximação para Troca . . . . .	62
4.4.2	Aproximação para Correlação . . . . .	62
4.4.3	Aproximação para Função Dielétrica . . . . .	63
4.4.4	Forma Final para a Energia e o Potencial de Correlação Não Local . . . . .	65
4.5	O Grafeno e os Nanotubos de Carbono . . . . .	68

4.5.1	Grafeno . . . . .	68
4.5.2	Nanotubos de Carbono . . . . .	69
	Propriedades dos Nanotubos de Carbono . . . . .	70
	Fucionalização dos Nanotubos de Carbono . . . . .	72
4.6	Aplicações . . . . .	72
4.6.1	Nanotubos e Benzeno . . . . .	72
4.6.2	Nanotubos e Oxigênio . . . . .	75
4.6.3	Grafeno e Adenina . . . . .	77
4.6.4	Nanotubos e Silanos . . . . .	78
<b>5</b>	<b>TRABALHOS EM ANDAMENTO E PERSPECTIVAS</b>	<b>83</b>
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>88</b>
<b>A</b>	<b>UNIDADES ATÔMICAS</b>	<b>94</b>
<b>B</b>	<b>O PRINCÍPIO VARIACIONAL</b>	<b>95</b>
<b>C</b>	<b>TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN</b>	<b>96</b>
<b>D</b>	<b>MATRIZ DENSIDADE</b>	<b>98</b>
<b>E</b>	<b>TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN</b>	<b>101</b>
<b>F</b>	<b>CÓDIGO FORTRAN DA SUBROTINA VDW</b>	<b>102</b>

# LISTA DE FIGURAS

1	<i>Exemplos de sistemas no qual a interação de vdW desempenha um papel importante na descrição de suas propriedades: (a) o grafite, (b) o polímero mais simples, o polietileno, representado por uma cadeia do tipo <math>(CH_2 - CH_2)_n</math> [1].</i>	2
1.1	Localização dos elétrons e núcleos num sistema de coordenadas [2]	5
1.2	Ciclo de auto-consistência da DFT.	14
1.3	<i>(a) Representação local da densidade [3] mostrando que para densidade de átomos afastados (b) [4] a aproximação local falha.</i>	18
1.4	Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos [5].	20
1.5	Comparação entre a função de onda (potencial) real e a pseudofunção de onda (pseudopotencial)	21
3.1	(a) Estrutura Cristalina do grafite Hexagonal. Um empilhamento do tipo <i>ABAB</i> nesse caso é devido a interação interplanar entre os elétrons $\pi$ nos planos adjacentes. A célula unitária está indicada pelas linhas pontilhadas (b) Célula unitária com quatro átomos diferentes marcados	39
3.2	Função de corte (3.10) para vários valores de $\lambda$ com o raio covalente do carbono	41
3.3	Ciclo no cálculo das interações de vdW dentro do programa SIESTA.	42
3.4	Linhas adicionadas ao fdf do SIESTA para levar em conta a correção de vdW. O exemplo dado é para um sistema contendo átomos de carbono (índice 1) e de hidrogênio (índice 2).	43
3.5	Variação da energia de coesão entre camadas com a constante de rede $c$ do grafite para vários valores de $\lambda$ . A linha tracejada indica os mínimos das curvas determinados por um ajuste com a equação de Murnaghan	45
3.6	Variação da energia de coesão entre camadas com a constante de rede $c$ do grafite para os diversos tipos de funcionais de troca e correlação, GGA, LDA, vdW-DF e vdW-SE com $\lambda_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ .	46

3.7	Estrutura cristalina do grafite na esquerda e do grafite-BN na direita [6]. . . . .	48
3.8	Variação da energia de coesão entre camadas com a constante $c$ do grafite-BN para os diversos tipos de funcionais de troca e correlação. . . . .	48
3.9	Fórmula estrutural do benzeno. O benzeno é formado por apenas doze átomos, seis carbonos e seis hidrogênios. . . . .	50
3.10	<i>Dois das configurações de interação entre um par de benzeno estudadas.</i> . . . .	50
3.11	Energia de interação entre as moléculas de benzeno para as duas configurações estudadas, utilizando o funcional GGA e o método vdW-SE. . . . .	51
4.1	O kernel $\phi$ como função de $D$ para alguns valores de $\delta$ [1] . . . . .	66
4.2	Os kernels $\Phi_1$ , $\Phi_2$ , e $\Phi_3$ , que fazem parte do potencial $v_c^{nl}$ , como função de $D$ [7] . . . . .	67
4.3	<i>(a) Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. O grafite pode ser visto como uma superposição de folhas de grafeno, e os nanotubos de carbono como folhas de grafeno enrolados em forma cilíndrica. O fulereno é feito introduzindo pentágonos na rede do grafeno e então formando uma estrutura como uma bola de futebol [8]. (b) Célula unitária da folha de grafeno b1) no espaço real, b2) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria estão marcados: <math>\Gamma</math>, <math>M</math> e <math>K</math> . . . . .</i>	68
4.4	Nanotubos de carbono de múltiplas camadas observados por Iijima em 1991 [9] . . . . .	69
4.5	(a) Vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ da rede de uma folha de grafeno. Enrolando a folha de grafeno ao longo da direção zigzag, armchair ou qualquer outra direção é possível se obter (b) um nanotubo de carbono zigzag, (c) um nanotubo armchair ou (d) um nanotubo quiral, respectivamente. As três classes de nanotubos podem ser distinguidas pelo vetor quiral $\mathbf{C}$ , que se relaciona com os vetores da rede do grafeno com $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , onde $n$ e $m$ são os números inteiros que representam os índices dos nanotubos de carbono [10]. Do lado de cada nanotubo temos a zona de Brillouin do grafeno (hexágono) com os vetores de onda permitidos para cada nanotubo. . . . .	70
4.6	<i>Diferentes configurações consideradas para a adsorção de uma molécula de benzeno no nanotubo de carbono zigzag (9,0). Os átomos de carbono no benzeno são colocados em vermelhos para facilitar a visualização. Em branco estão os átomos de hidrogênio e os átomos de carbono no nanotubo estão em cinza.</i> . . . . .	73
4.7	Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional GGA. As três configurações são plotadas para comparação. . . . .	74

4.8	Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional LDA. As três configurações são plotadas para comparação.	74
4.9	Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional vdW-DF. As três configurações são plotadas para comparação. . . . .	74
4.10	<i>Diferentes sítios de adsorção consideradas para a adsorção do <math>O_2</math> no nanotubo de carbono zigzag (8,0).</i> . . . . .	75
4.11	Curva de energia de interação para adsorção da molécula de $O_2$ no nanotubo de carbono zigzag (8,0) como função da distância, para o funcional vdW-DF e os vários sítios. . . . .	76
4.12	Energia de interação entre o grafeno e a adenina. . . . .	78
4.13	Adenina adsorvida numa folha de grafeno. O átomo de nitrogênio está em azul, hidrogênio em branco. Na adenina, os átomos de carbono estão mais escuros que no grafeno pra facilitar a identificação. . . . .	78
4.14	<i>Silano composto pelo átomo de silício, e os grupos organofuncional e alkoxi [11]</i>	79
4.15	<i>Diferentes tipos de silanos considerados na adsorção nos nanotubos zigzag (10,0) e armchair (6,6). Átomos de oxigênio em vermelho, silício em laranja, carbono em cinza, hidrogênio em branco e nitrogênio em azul claro.</i> . . . . .	80
4.16	<i>Configurações consideradas para a adsorção de um silano nos nanotubos de carbono. Em (a) temos o silano amino com o nanotubo (10,0), em (b) o mesmo silano com o nanotubo (6,6), e em (c) temos o silano <math>SiCH_3</math> com o tubo (10,0)</i>	81
4.17	<i>Configurações consideradas para a adsorção do silano ethyl nos nanotubos de carbono. Em (a) temos o nanotubo (10,0), em (b) o nanotubo (6,6)</i> . . . . .	81
4.18	Energia de interação calculada entre os silanos: $SiCH_3$ , amino e ethyl, e os nanotubos zigzag (10,0) e armchair (6,6). . . . .	82
5.1	Relaxação estrutural de nanotubos cruzados [12]. . . . .	84
5.2	Dupla camada de grafeno depositada sobre uma rede de nanotubos de carbono.	84
5.3	<i>(a) Uma camada de grafeno depositado sobre o nanotubo de carbono e (b) grafeno depositado sobre uma molécula de <math>C_{60}</math>.</i> . . . . .	85
5.4	Supercélula relaxada para a camada de grafeno depositada no nanotubo de carbono. Os átomos destacados em vermelho são mantidos fixos nos cálculos. . .	85
5.5	Estrutura de bandas do sistema grafeno-tubo dada pela Figura 5.4 . . . . .	86
5.6	Um nanotubo sobre o grafeno e uma segunda camada de grafeno depositada sobre o nanotubo. . . . .	86

# LISTA DE TABELAS

3.1	Resumo das energias de coesão entre camadas no grafite ( $E_c$ ) obtidas por vários métodos teóricos e experimentais (em unidades de meV/átomo) . . . . .	39
3.2	Valores para a energia de coesão entre camadas do grafite ( $E_c$ ) em meV/átomo; o valor mínimo de $c$ , em cada curva, em Å ; o bulk modulus, $B_0$ , em GPa; e o volume em Å <sup>3</sup> , para cada valor de $\lambda$ . Abaixo os resultados para os cálculos feitos com LDA, vdW-DF, e os resultados experimentais. . . . .	45
3.3	Valores da polarizabilidade em Å <sup>3</sup> , potenciais de ionização em eV e constantes $C_6^{ij}$ em eV·Å <sup>6</sup> , para os átomos usados nos cálculos das aplicações . . . . .	47
3.4	Valores para a energia de coesão entre camadas do grafite-BN $E_c$ em meV/átomo, o valor mínimo de $c$ em Å , o bulk modulus $B_0$ em GPa, e o volume $V_0$ em Å <sup>3</sup> para cada funcional. . . . .	49
3.5	Distâncias de equilíbrio (em Å ) calculadas, e energias de ligação (em meV) para as configurações benzeno-P e benzenoT. $\Delta d$ é o erro percentual relativo da distância de equilíbrio em relação ao resultado experimental <sup>b</sup> . . . . .	52
4.1	Energia de ligação ( $E_b$ ) em meV e a respectiva distância $d_{min}$ em Å para os diversos funcionais e configurações para adsorção de benzeno no nanotubo zigzag (9,0). . . . .	75
4.2	Energia de ligação $E_b$ de uma molécula de $O_2$ em meV calculada para os diferentes sítios do nanotubo (8, 0) e a distância obtida para essa energia $d_{min}$ em Å. Os resultados da referência [13] foram obtidos utilizando duas células unitárias do nanotubo. . . . .	77
4.3	Energia de ligação $E_b$ em eV e a distância $d_{min}$ em Å. . . . .	78
4.4	Energia de ligação $E_b$ em meV e a distância de equilíbrio $d_{min}$ em Å. . . . .	82
A.1	Alguns fatores de conversão de unidades atômicas para o SI . . . . .	94

# LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

BSSE	Basis Set Superposition Error .....	26
CI	Configuration Interaction .....	9
DFT	Density Functional Theory .....	10
FPA	Full Potential Approximation .....	60
GEH	Gás de Elétrons Homogêneo .....	17
GGA	Generalized Gradient Approximation .....	17
HK	Hohenberg-Kohn .....	10
KS	Kohn-Sham .....	10
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals .....	9
LDA	Local Density Approximation .....	17
LSDA	Local Spin Density Approximation .....	17
MWNT	Multi-walls nanotubes .....	69
PP	Pseudopotencial .....	19
RPA	Random Phase Approximation .....	60
SWNT	Single Wall Nanotubes .....	69
vdW, VDW	van der Waals .....	1
XC	Exchange-Correlation .....	24

# INTRODUÇÃO

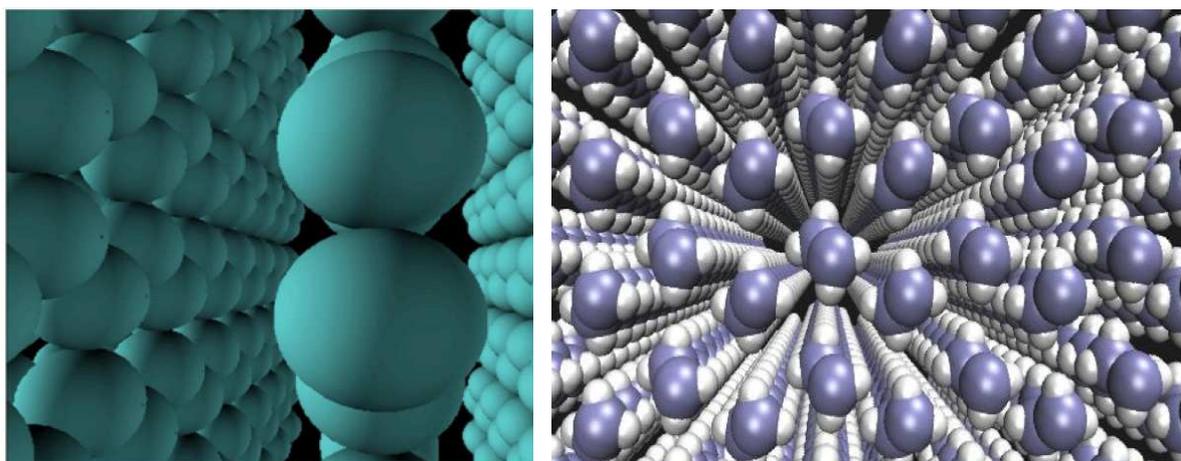
*Não tenho receio de considerar como questão final se, por fim no futuro distante, nós pudermos arranjar os átomos da maneira que quisermos (...). O que aconteceria se pudéssemos arranjar os átomos, um por um, do jeito que quiséssemos?*

— RICHARD FEYNMAN (1918-1988)

A descoberta da molécula de  $C_{60}$  em 1985 [14] representou um marco na ciência dos materiais. A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções. Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas. Junto aos avanços em pesquisa básica, nasceu o interesse em torno da aplicação desses compostos na construção de dispositivos eletrônicos nanométricos, na busca por novas formas de geração de energia e em tratamentos medicinais.

Paralelamente aos progressos experimentais, cresceu a demanda por métodos teóricos que permitissem uma análise realista das propriedades das nanoestruturas. Nesse contexto, a Teoria do Funcional da Densidade destacou-se com uma das principais metodologias capazes de fornecer uma boa descrição por primeiros princípios de sistemas com células unitárias contendo um número de átomos da ordem de centenas, o que abrange grande número das nanoestruturas. Essa metodologia tem se mostrado eficiente na determinação de propriedades estruturais, eletrônicas, e na proposta de mecanismos para modulação dessas propriedades com vistas a aplicação em nanotecnologia.

No entanto, algumas aproximações na teoria trazem limitações na descrição de certos tipos de interação, como as forças de van der Waals (vdW). São essas interações que estão por trás do empilhamento de folhas de grafeno para formar o grafite, da organização de nanotubos em feixes e na formação de cristais moleculares como o  $C_{60}$  sólido. Elas são ainda fundamentais quando se considera a interação não covalente de nanoestruturas com outras e entre si. Em biofísica, elas aparecem como elemento básico para se entender a conformação de proteínas e a



(a) Grafi te

(b) Polietileno

**Figura 1** Exemplos de sistemas no qual a interação de vdW desempenha um papel importante na descrição de suas propriedades: (a) o grafi te, (b) o polímero mais simples, o polietileno, representado por uma cadeia do tipo  $(CH_2 - CH_2)_n$  [1].

estrutura do DNA, por exemplo. Em linhas gerais, essas interações aparecem entre fragmentos neutros, mesmo que sejam apolares e são devidas a dipolos induzidos nos fragmentos. Por trás dessa fenomenologia, há a chamada correlação eletrônica, a interação coulombiana que faz um elétron sentir e se ajustar a variações no comportamento dos demais elétrons de um sistema. A correlação eletrônica é tratada de forma aproximada na teoria do funcional da densidade, e os funcionais mais usados para descrevê-la não são suficientes para o tratamento das forças de van der Waals.

Em desenvolvimentos recentes, duas estratégias tem sido adotadas para superar essa deficiência do DFT:

- A determinação de uma forma geral para um funcional de correlação não-local para incorporação em esquemas DFT existentes;
- Correção empírica ou semi-empírica utilizando uma função de corte que elimine interações entre átomos ou moléculas a curtas distâncias (que são muito bem descritas nos esquemas DFT usuais), mas que leve em conta as interações de vdW a distâncias maiores.

No primeiro caso, já existe na literatura diversos estudos que visam determinar uma teoria do funcional da densidade que incorpore, para qualquer geometria, um funcional de correlação não-local [15–18]. Entender a teoria por trás de tais estudos, e aplicar uma recente implementação [19] desse funcional para alguns tipos de sistemas é um dos objetivos desta dissertação. Esse formalismo tem sido aplicado a vários materiais e moléculas, incluindo sistemas de camadas como o grafite, nitreto de boro, pares de benzeno, benzenos dopados, DNA, assim como no

estudo da adsorção de moléculas em grafite e nanotubos de carbono [1].

O caso das correções semi-empíricas vem sendo estudado por muitos grupos, como por exemplo nas referências [20–23]. Eles adicionam um potencial atrativo  $\propto -f(r)C_6^{ij}R^{-6}$  na interação entre pares de átomos separados a uma distância  $R$ , para corrigir a energia de interação entre os átomos e levar em conta as interações de vdW. As correções são controladas pela função de corte  $f(R)$  e pelo coeficiente  $C_6^{ij}$ . A função de corte deve eliminar o comportamento singular  $R^{-6}$  quando  $R \rightarrow 0$ , e garantir o comportamento assintótico para distâncias grandes. Esse método vem sendo empregado com sucesso para estudos de ligações de hidrogênio, interação entre gases nobres, grafite, pares de moléculas, como benzeno, naftaleno, entre outros. Nesse caso, implementamos uma correção semi-empírica, para levar em conta as interações de vdW e realizamos também algumas aplicações.

Esta dissertação visa, então, o estudo de metodologias para incorporar as interações de vdW no DFT. Em particular estudaremos os dois tipos de metodologias apresentadas acima, realizando algumas aplicações no estudos de nanoestruturas. No método semi-empírico implementamos uma sub-rotina no programa SIESTA para estudar a interação entre pares de benzeno e em sistemas de camadas como grafite e nitreto de boro. No funcional não local, utilizamos uma recente implementação, também no programa SIESTA, e estudamos a interação entre nanotubos e algumas moléculas como oxigênio, silanos e benzeno. Também aplicamos o formalismo para estudar a adsorção de adenina no grafeno e temos trabalhos em andamento relativos a interação entre nanotubos e grafeno.

Essa dissertação está dividida da seguinte forma. No capítulo 1, discutiremos a metodologia para o estudo por primeiros princípios de sistemas de muitos corpos e as aproximações fundamentais dessa teoria. Além disso discutiremos o DFT e a implementação do método. No capítulo 2, faremos uma revisão sobre as interações de vdW. No capítulo 3, discutiremos o método semi-empírico para incorporação das interações de vdW, sua implementação e as aplicações. No capítulo 4, mostraremos uma revisão sobre o funcional de correlação não local e também algumas aplicações. No capítulo 5, discutiremos os trabalhos em andamento e as perspectivas. Por fim, apresentaremos nossas conclusões e considerações finais.

# MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

*As leis necessárias para uma teoria matemática englobando grande parte dos fenômenos físicos e toda a química são agora completamente conhecidas. A dificuldade para a aplicação dessas leis é que elas se apóiam em equações matemáticas muito complicadas*

*para serem solúveis.*

— PAUL A.M. DIRAC

## 1.1 Considerações Gerais

As propriedades dos átomos, moléculas ou sólidos são completamente determinadas pela mecânica quântica quando encontramos a solução da equação de Schroedinger para o movimento dos elétrons e núcleos, o que constitui um problema de muitos corpos quântico. A equação de Schroedinger dependente do tempo para um sistema composto de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $\Psi$  é uma função de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, denotados por  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{R}_\alpha$ , respectivamente. Se  $\hat{H}$  é independente do tempo, podemos utilizar uma separação de variáveis para obter a equação de Schroedinger independente do tempo.

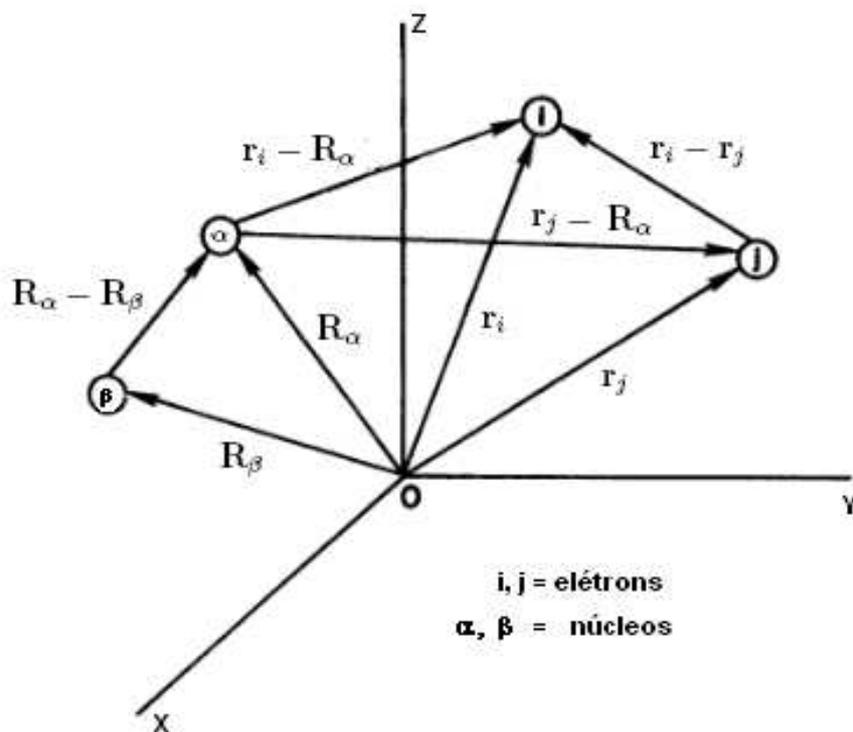
Para um sistema quântico de muitos corpos, a busca da solução da equação acima exige um conjunto de aproximações. Neste capítulo discutiremos as técnicas e abordagens envolvidas na construção dessa solução.

Começamos a discussão escrevendo o hamiltoniano  $\hat{H}$  como a soma da energia cinética não

relativística e das interações Coulombianas dos elétrons e dos núcleos<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne},\end{aligned}\quad (1.2)$$

onde  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética eletrônica;  $\hat{T}_N$  é o operador energia cinética nuclear;  $M_\alpha$  a massa do núcleo  $\alpha$  na posição  $\mathbf{R}_\alpha$ ;  $\hat{V}_{ee}$ , o operador energia potencial repulsiva elétron-elétron,  $\hat{V}_{NN}$  é o operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, e  $\hat{V}_{Ne}$  é o operador referente à atração elétron-núcleo (ou o potencial “externo” atuando nos elétrons). A soma em  $i$  e  $j$  é sobre todos os elétrons e a soma em  $\alpha$  e  $\beta$  sobre todos os núcleos (ver Figura 1.1). Ao escrevermos esse hamiltoniano, omitimos correções relativísticas.



**Figura 1.1** Localização dos elétrons e núcleos num sistema de coordenadas [2]

Uma outra aproximação básica para aplicação da mecânica quântica a moléculas e sólidos é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática [2, 24, 25]. Essa aproximação consiste em considerar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os

<sup>1</sup>O Hamiltoniano nesta seção foi escrito utilizando o sistema de unidades atômicas, onde  $\hbar = |e| = m_e = 1$ , ver Apêndice A

elétrons, ou seja, que podemos ignorar a energia cinética dos núcleos<sup>2</sup>. Assim, o hamiltoniano  $\hat{H}$  será dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}, \quad (1.3)$$

onde

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.4)$$

é o denominado hamiltoniano eletrônico. Note que o termo devido a repulsão núcleo-núcleo ( $V_{NN}$ ) pode agora ser considerado uma constante que é adicionada ao Hamiltoniano eletrônico.

Podemos então escrever a Equação de Schroedinger independente do tempo, fazendo na Eq. (1.1),

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) = \Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.5)$$

Substituindo (1.5) em (1.1), obtemos:

$$\hat{H}\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (1.6)$$

Com a aproximação de Born-Oppenheimer descrita acima, resta-nos resolver o problema do hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de  $N$  elétrons no campo de  $M$  núcleos fixos:

$$\hat{H}_{ele}\Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_{ele}\Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (1.7)$$

A função  $\Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ , que descreve o movimento eletrônico, depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares ( $\mathbf{R}_\alpha$ ). A energia eletrônica também terá uma dependência das coordenadas nucleares ( $E_{ele}(\mathbf{R}_\alpha)$ ). A energia total do sistema para núcleos fixos será dada por:

$$E_{total} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (1.8)$$

Resolvido o problema eletrônico, podemos resolver o problema do movimento nuclear. Isto pode ser feito utilizando as mesmas considerações anteriores. Posto que o elétrons se movem muito mais rapidamente, é possível considerar em (1.2) o valor médio do hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_{ele}$ ), o que gera um hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons. Esse tratamento possibilita a descrição da vibração, rotação e translação de, por exemplo, uma molécula [2].

Embora a ampla maioria dos estudos teóricos de estrutura eletrônica utilizarem a aproximação de Born-Oppenheimer, existem muitos exemplos [25] que podem invalidar tal aproximação. Isso acontece sempre que a separação do movimento nuclear e eletrônico não for possível.

---

<sup>2</sup>Um tratamento mais rigoroso da aproximação de Born-Oppenheimer pode ser encontrado em [2, 24, 25]

Para uma completa descrição de um estado eletrônico, é necessário que a função de onda dos elétrons satisfaça o postulado da anti-simetrização. No formalismo de uma teoria quântica não relativística essa condição diz que as funções de onda dos elétrons devem ser anti-simétricas com respeito a trocas de coordenadas<sup>3</sup>,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (1.9)$$

de acordo com o fato que elétrons são partículas indistinguíveis obedecendo a estatística de Fermi-Dirac. Além do vínculo dado por (1.9), a integral da densidade eletrônica deve levar ao número total de elétrons do sistema.

Mesmo com essas duas aproximações básicas nosso problema ainda é muito complexo. A maior dificuldade encontrada na resolução da equação de Schroedinger para sólidos ou moléculas está nas interações repulsivas entre os elétrons. Não se pode achar soluções analíticas da equação de Schroedinger com este termo tão complicado da energia potencial, mas é possível utilizar técnicas computacionais que propiciam soluções numéricas detalhadas e confiáveis para as funções de onda e para as energias.

A seguir, faremos uma rápida revisão sobre métodos de aproximação que tornam possível o tratamento de sistemas quânticos de muitos corpos ou, mais especificadamente, muitos elétrons.

## 1.2 Aproximação de Hartree, Hartree-Fock e Interação de Configuração

A idéia básica da teoria de Hartree é aproximar o potencial de interação eletrônico por um campo médio de  $N - 1$  elétrons para cada partícula, fazendo o movimento de cada elétron ser governado pela equação de Schroedinger de uma única partícula. A auto-consistência da distribuição de carga eletrônica com seu próprio campo eletrostático leva a um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas, chamadas equações de Hartree, para  $N$  funções de onda de uma partícula. As equações de Hartree são o resultado para otimização de uma função de onda aproximada consistindo de um produto de orbitais eletrônicos, conhecido como produto de Hartree. O potencial médio para cada partícula resultante dessa aproximação é conhecido como potencial de Hartree e é dado por:

$$V_H^i = \sum_{j \neq i}^N \int d^3r' \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.10)$$

O produto de Hartree não satisfaz o princípio de Pauli, contudo podemos obter as funções

---

<sup>3</sup>Introduzimos aqui a dependência na função de onda eletrônica das coordenadas de spin com a convenção  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$  onde  $\mathbf{r}$  é a coordenada espacial e  $\sigma$  denota a coordenada de spin (up ou down). Omitiremos a partir daqui o subscrito *ele*, indicando que estaremos sempre nos referindo ao problema eletrônico, a menos que indicado ao contrário.

de onda anti-simétricas utilizando o chamado *Determinante de Slater*. Isso nos leva ao método de Hartree-Fock. Para um sistema de  $N$  elétrons, a função de onda anti-simetrizada é:

$$\Phi^S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.11)$$

Esta forma foi sugerida originalmente por Heisenberg e Dirac, e aplicado para o problema de  $N$  elétrons por Slater [26]. Temos que  $\phi_i(\mathbf{x}_j)$  são “spin-orbitais”, onde cada um é o produto de uma função da posição  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r}_j)$  e uma função da variável de spin  $\alpha_i(\sigma_j)$ .

O determinante descreve  $N$  elétrons ocupando  $N$  spin-orbitais ( $\phi_i, \phi_j, \dots, \phi_k$ ) sem especificar qual elétron está em qual orbital. As linhas do determinante de Slater de  $N$  elétrons são indexadas pelos elétrons, enquanto as colunas são indexadas pelos spin-orbitais. O fator  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  normaliza  $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  quando os spins orbitais formam um conjunto ortornormal:

$$\int d\mathbf{x} \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij}. \quad (1.12)$$

As condições para otimização de uma função de onda dada pelo determinante (1.11) foram derivadas por Slater e independentemente por Fock [26], utilizando o princípio variacional (ver Apêndice B). As funções spin-orbitais otimizadas são soluções de um conjunto de  $N$  equações integro-diferenciais similares às equações de Hartree. Essas são conhecidas como equações de *Hartree-Fock*.

Na aproximação de Hartree-Fock, se o hamiltoniano é independente de spin ou é diagonal na base  $\sigma = |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ , é possível escrever a energia total do sistema eletrônico na forma [24]:

$$\langle \Phi^S | \hat{H} | \Phi^S \rangle = T + V_{ext} + V_H + V_x \quad (1.13)$$

onde:

$$T = \sum_{i,\sigma} \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad e \quad V_{ext} = \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

sendo

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 \quad (1.15)$$

a densidade eletrônica,  $T$  e  $V_{ext}$  a energia cinética e o potencial externo atuando nos elétrons, respectivamente.

O terceiro termo, o mesmo que aparecia na teoria de hartree, é basicamente a energia eletrostática dos elétrons e pode ser escrita como

$$V_H = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.16)$$

O último termo é a energia de troca (exchange),

$$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \int d^3r d^3r' \frac{\psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_j^\sigma(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.17)$$

que não possui análogo clássico, e surge da permutação inerente do determinante de Slater.

O método de Hartree-Fock não dá a solução exata da equação de Shroedinger para N elétrons, somente a melhor solução quando se assume o determinante de Slater como função de onda total. A implementação do método é feito com a técnica introduzida por Roothaan (1951). Ele expandiu os orbitais espaciais como uma combinação linear de um conjunto de funções de base de um elétron. Essa expansão é conhecida como “*Linear Combination of Atomic Orbitals*” (LCAO).

O erro na aproximação de Hartree-Fock é conhecido como “correlação” pois perde-se o efeito de correlação entre os elétrons, já que o potencial coulombiano exato visto por um elétron varia quando os outros se movem. Em especial, o determinante de Slater incorpora correlação de troca, que significa que o movimento de dois elétrons com spins paralelos é correlacionado, mas como o movimento de elétrons com spin opostos permanece descorrelacionado, essa função dada pelo determinante de Slater é dita descorrelacionada. Para obter correlação nessa teoria, é necessário considerar uma função de onda exata [2] do tipo

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (1.18)$$

onde  $|\Psi_a^r\rangle$ ,  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ , ..., são determinantes de Slater baseados no determinante usado na aproximação de Hartree-Fock  $|\Psi_0\rangle$ , contudo substituindo um ou mais orbitais ocupados (índices  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ...) por orbitais virtuais desocupados (índices  $r$ ,  $s$ ,  $t$ , ...). Dessa forma, supondo-se que podemos determinar a energia total exata do sistema utilizando o método variacional e a função de onda exata, obtemos a energia de correlação através da diferença entre a energia total exata do sistema e a energial total obtida pelo método de Hartree-Fock. Como cada  $|\Psi_i\rangle$  pode ser definido especificando uma “configuração” de spin orbitais, este procedimento é conhecido como *Interação de Configuração* (CI).

A solução para o problema de muitos corpos na aproximação CI é obtida utilizando (1.18), truncada em algum termo, como função tentativa no método variacional. Tal procedimento leva a um problema de alto custo computacional, sendo utilizado somente para sistemas muito simples.

### 1.3 Teoria do Funcional da Densidade

A *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) é um formalismo *ab initio* (livre de parâmetros empíricos) para a descrição dos estados fundamentais da matéria. Suas vantagens incluem um menor esforço computacional e a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica (ainda que de forma aproximada) que é de fundamental importância no cálculo de determinadas propriedades.

Um precursor do formalismo DFT foi a teoria de Thomas e Fermi na década de 20. No método original de Thomas-Fermi, a energia cinética do sistema é aproximada como um funcional explícito da densidade com a suposição de elétrons não interagentes. Tanto Thomas quanto Fermi negligenciaram troca e correlação entre os elétrons; contudo, Dirac, em 1930, desenvolveu a aproximação local para troca. O funcional de Thomas-Fermi-Dirac é dado por [24]:

$$E_{TFD}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} + \int d^3r n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r}) - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.19)$$

onde o primeiro termo é a aproximação local para energia cinética, o segundo é a contribuição de potencial externo, o terceiro termo é a aproximação local para troca e o último termo é a energia de Hartree.

Muitas modificações e melhorias deste modelo foram realizadas. Infelizmente esse modelo não prevê nenhuma ligação molecular, além disso, a precisão para átomos não é tão alta quanto os outros métodos. Assim, temos um modelo simplificado que não tem real importância para previsão quantitativa em física do estado sólido, atômica ou molecular [27].

Contudo, a situação mudou com a publicação dos famosos trabalhos de Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 e Kohn e Sham (KS) em 1965 [28, 29]. Eles provaram dois teoremas essenciais que justificam a colocação da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  como variável básica do problema. Além disso, KS obtiveram equações conhecidas como as *Equações de Kohn-Sham*, onde o problema original de muitos corpos é mapeado em um problema auxiliar de partícula independente para aplicação dos teoremas de HK.

#### 1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O grande poder do formalismo DFT é que ele resolve de maneira formalmente exata o problema de muitos corpos quântico. A parte principal do DFT são os teoremas de HK, que estão demonstrados no Apêndice C. Nessa seção vamos apenas mostrar o significado de tais teoremas, bem como o seu poder de aplicação.

O primeiro teorema diz que dada a densidade  $n_0(\mathbf{r})$  do estado fundamental de um sistema, é possível, em princípio, calcular a função de onda correspondente  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , ou seja,

$\Psi_0$  é um funcional de  $n_0$ . Implicitamente a isso está o fato que todos os observáveis do estado fundamental são funcionais de  $n_0$ . Dessa forma, podemos concluir que  $\Psi_0$  e  $n_0$  são equivalentes e contém exatamente a mesma informação [30].

O segundo teorema parte do fato que um funcional universal para energia  $E[n]$  em termos da densidade  $n(\mathbf{r})$  pode ser definido, e estabelece um princípio variacional associado a essa nova variável [24].

Podemos fazer um resumo do conteúdo dos teoremas de HK [30]:

1. A função de onda do estado fundamental não degenerada é um funcional único da densidade do estado fundamental:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_0([n_0(\mathbf{r})]). \quad (1.20)$$

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

$$O_0 = O_0[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{O} | \Psi[n_0] \rangle. \quad (1.21)$$

2. A energia do estado fundamental  $E_{v,0}$ ,

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{H} | \Psi[n_0] \rangle, \quad (1.22)$$

onde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}$ , tem a propriedade variacional,

$$E_v[n_0] \leq E_v[n'], \quad (1.23)$$

onde  $n_0$  é a densidade do estado fundamental no potencial  $\hat{V}$  e  $n'$  é alguma outra densidade,  $\hat{V}_{ee}$  é a interação entre os elétrons. Assim no DFT exato se  $E[n]$ , para  $v_{ext}$  fixo, é calculado para densidade que não é a densidade do estado fundamental do sistema no potencial  $v_{ext}$ , nunca será possível encontrar um resultado abaixo da energia do estado fundamental verdadeira.

3. Conforme mostrado no Apêndice C, a energia cinética e a energia de interação de um sistema coulombiano não relativístico são descritos por operadores universais, de modo que podemos escrever  $E_v$  como

$$E_v[n] = T[n] + V_{ee}[n] + V[n] = F[n] + V[n], \quad (1.24)$$

onde  $F[n]$  é um funcional universal do tipo (1.21), independente de  $v(\mathbf{r})$ . Contudo, a energia potencial em um dado potencial  $v(\mathbf{r})$  é dado por C.4,

$$V[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r. \quad (1.25)$$

e é não universal (depende do sistema estudado). Mesmo assim, se o sistema é especificado, o funcional  $V[n]$  é conhecido explicitamente.

Esses três itens resumem os teoremas HK. O grande desafio da teoria DFT colocado por HK é como utilizá-la na prática, uma vez que os teoremas mostrados são escritos em termos de funcionais da densidade desconhecidos. Além disso, existe um grande número de questões relacionadas a natureza das possíveis densidades que são permitidas para férmions, dado somente que essa integrada deve dar o número correto de partículas. Duas questões são de grande importância: N-representabilidade e V-representabilidade. Uma densidade é dita V-representável se esta densidade está associada com a função de onda anti-simétrica do estado fundamental de um Hamiltoniano da forma (1.2), com algum potencial externo  $v(\mathbf{r})$  (não necessariamente o potencial de Coulomb), e N-representável se ela pode ser obtida a partir de alguma função de onda anti-simétrica [27].

Estudos mostram que dada algumas restrições na densidade, é sempre possível construir qualquer densidade que integrando dê o número total de elétrons a partir de um único determinante de Slater de N orbitais de um elétron. Contudo a questão de construir qualquer densidade do estado fundamental de algum potencial externo não é sempre garantida. Tais densidades são conhecidas como não V-representáveis [24].

### 1.3.2 Equações de Kohn-Sham

A idéia básica de como os teoremas de HK são aplicados é que cada elétron se move em algum potencial efetivo médio  $V_{eff}$  o qual é gerado pelos outros elétrons e os núcleos. Este potencial deve ser encontrado autoconsistentemente já que a função de onda para cada elétron é incluída no potencial efetivo de todos os elétrons, como vimos na aproximação de Hartree-Fock. É preciso ter em mente que os elétrons “reais” são substituídos por elétrons “efetivos” com a mesma densidade total, movendo-se como partículas *independentes* num potencial efetivo. A equação de Schroedinger que determina as autofunções dos elétrons efetivos é dada, de forma geral, por

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.26)$$

As autofunções  $\psi_i(\mathbf{r})$  são usadas na construção da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.27)$$

no qual  $n_i$  representa a ocupação do i-ésimo estado.

Na teoria do funcional da densidade, escrevemos a energia cinética como soma de duas partes:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (1.28)$$

onde  $T_s[n]$  é a energia cinética do sistema fictício de todos os elétrons “efetivos” não interagentes, e  $T_c[n]$  é a parte de correlação. A energia potencial é dividida em três partes: a primeira o

potencial de Hartree ou potencial coulombiano médio, a segunda um termo de troca e a última um termo de correlação eletrônica:

$$V_{ee}[n] = V_H[n] + V_x[n] + V_c[n]. \quad (1.29)$$

Assim a energia total pode ser escrita como

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n], \quad (1.30)$$

onde:

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + V_c[n] + V_x[n] \quad (1.31)$$

Toda a informação sobre correções de troca e correlação eletrônica é colocada em um único termo ( $E_{xc}$ ) conhecido como energia de troca e correlação<sup>4</sup>. A energia total pode então ser escrita mais explicitamente como:

$$E = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r + E_{xc}[n] \quad (1.32)$$

onde  $T_s$  e  $V[n]$  são dados em (1.14).

Dada a expressão (1.32) para a energia precisamos minimizá-la em relação a  $n(\mathbf{r})$ . Como  $T_s$  é escrita em termos das funções orbitais, não é possível minimizar  $T_s$  diretamente em relação a  $n(\mathbf{r})$ . Foi o esquema sugerido por Kohn e Sham [28] que resolveu esse impasse resolvendo a minimização indiretamente. Escrevendo a minimização de (1.30) temos,

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.33)$$

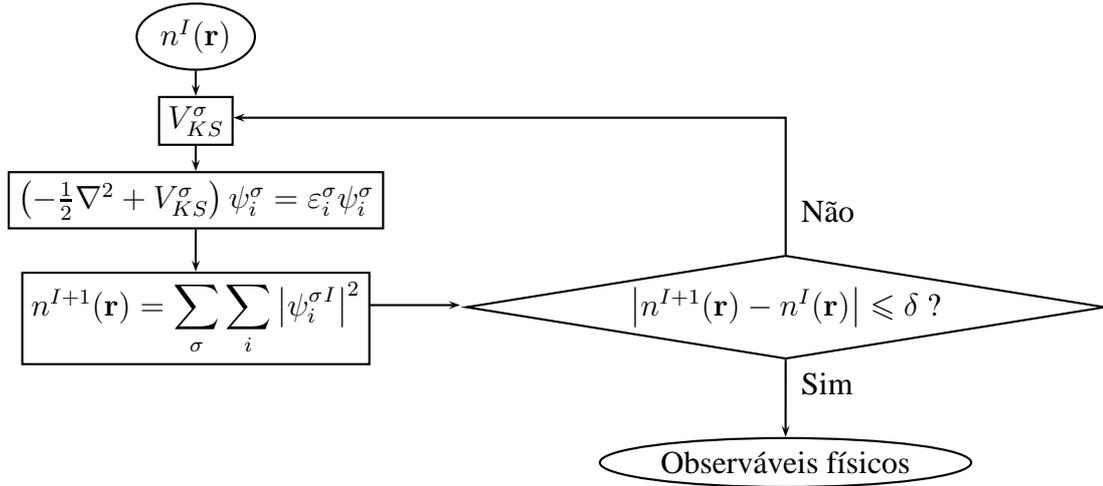
Considerando agora um sistema de partículas não interagentes se movendo num potencial  $v_{eff}(\mathbf{r})$ , a condição de minimização dá:

$$0 = \frac{\delta E_{eff}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{eff}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

pois na ausência de interação os termos de troca e correlação e as interações coulombianas somem. Para este caso, obtém-se a densidade  $n_s(\mathbf{r})$ .

Se compararmos (1.34) com (1.33), podemos verificar que  $n_s(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r})$  se  $v_{eff} = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$ . Consequentemente, a densidade de um sistema de muitos corpos interagindo em um potencial  $v(\mathbf{r})$  pode ser calculada utilizando as equações (1.26) e (1.27), com  $v_{eff} = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$ . Esse conjunto de equações formam as equações de Kohn-Sham. Como  $v_{eff}$  depende de  $n$ , que por sua vez depende de  $v_{eff}$ , a solução deve vir de cálculos autoconsistentes (ver Figura 1.2). Dada a convergência de  $n$  obtemos a densidade do estado fundamental  $n_0$ , que

<sup>4</sup>Um tratamento mais específico sobre essa grandeza daremos na próxima seção



**Figura 1.2** Ciclo de auto-consistência da DFT.

minimiza a energia total. Podemos reescrever a energia total do estado fundamental seguindo o esquema de Kohn-Sham. Primeiramente, utilizando  $v_{eff}$  podemos escrever,

$$\begin{aligned} V[n] &= \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) = \int d^3r [v_{eff}(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})] \\ &= V_{eff}[n] - \int d^3r [v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Agora, identificando a energia do sistema não interagente como  $T_s + V_{eff} = \sum_i \epsilon_i$ , temos

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0]. \quad (1.36)$$

### 1.3.3 Energia de Troca-correlação e a Fórmula de Conexão Adiabática

Dado o esquema de KS na seção anterior, notamos que todos os efeitos de muitos corpos de troca e correlação são agrupados em um único termo,  $E_{xc}$ . Podemos escrever  $E_{xc}$ , utilizando as equações (1.28) e (1.29), como:

$$E_{xc}[n] = (V_{ee}[n] - V_H[n]) + (T[n] - T_s[n]), \quad (1.37)$$

que é a soma de duas contribuições não relacionadas: a parte não clássica da energia de interação elétron-elétron e a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética de partículas não interagente de KS. Temos que se o funcional universal  $E_{xc}$  definido acima é conhecido, então a energia exata do estado fundamental e a densidade do problema de muitos corpos eletrônico devem ser determinados resolvendo as equações de KS para partículas independentes.

É possível expressar  $E_{xc}$  explicitamente, na forma de uma interação eletrostática, através da *fórmula de conexão adiabática*. Ela foi desenvolvida por diversos autores tais como Harris e Jones (1974), Gunnarsson e Lundqvist (1976), Langreth e Perdew (1977) e Harris (1984) [17, 27].

Para sua demonstração [4, 27], vamos definir  $\Psi_n^{min,\lambda}$  como uma função de onda normalizada, anti-simétrica, que produz uma densidade  $n(\mathbf{r})$  e minimiza o valor esperado de  $\hat{T} + \lambda\hat{V}_{ee}$ , sendo  $\lambda$  uma constante de acoplamento positiva que caracteriza a interação elétron-elétron. Quando  $\lambda = 1$ ,  $\Psi_n^{min,\lambda}$  é a função de onda do estado fundamental de partículas interagentes para a densidade  $n$ . Quando  $\lambda = 0$ ,  $\Psi_n^{min,\lambda}$  é a função de onda de KS ou não interagente para densidade  $n$ . A invariância de  $n(\mathbf{r})$  com  $\lambda$  variável pode ser obtida colocando-se o potencial externo também como função de  $\lambda$ . Então, definimos  $v_\lambda(\mathbf{r})$ : em  $\lambda = 1$ ,  $v_\lambda(\mathbf{r})$  é o potencial externo verdadeiro, enquanto em  $\lambda = 0$  é o potencial efetivo de KS,  $v_s(\mathbf{r})$ . Assume-se, assim, uma suave “conexão adiabática” entre os estados fundamentais não interagentes e interagentes, quando  $\lambda$  é reduzido de 1 até 0. Consideremos então o funcional:

$$F_\lambda[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{T} + \lambda\hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle, \quad (1.38)$$

cujos valores nos limites são dados por:

$$F_1[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (1.39)$$

$$F_0[n(\mathbf{r})] = T_s[n]. \quad (1.40)$$

Isso nos permite escrever (1.37) como:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = F_1[n(\mathbf{r})] - F_0[n(\mathbf{r})] - V_H[n] \quad (1.41)$$

$$= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[n]}{\partial \lambda} - V_H[n]. \quad (1.42)$$

Considerando que  $\Psi_n^{min,\lambda}$  é um auto-estado de um Hamiltoniano  $\hat{H}_\lambda$ ,

$$\hat{H}_\lambda |\Psi_n^{min,\lambda}\rangle = \left( \hat{T} + \lambda\hat{V}_{ee} + \sum_i^N v_\lambda(\mathbf{r}_i) \right) |\Psi_n^{min,\lambda}\rangle = E_\lambda |\Psi_n^{min,\lambda}\rangle, \quad (1.43)$$

com autovalor  $E_\lambda$ , podemos calcular o valor da derivada em (1.42). Para isso, podemos utilizar o teorema de Hellmann-Feynmann<sup>5</sup> e obter

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} &= \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle = \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle + \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_i^N v_\lambda(\mathbf{r}_i) | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle \\ &= \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle + \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \lambda} v_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.44)$$

o que, comparando com,

$$E_\lambda = \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{T} + \lambda\hat{V}_{ee} + \sum_i^N v_\lambda(\mathbf{r}_i) | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle, \quad (1.45)$$

---

<sup>5</sup>ver Apêndice E

e com (1.38), leva a fórmula para a derivada

$$\frac{\partial F_\lambda[n]}{\partial \lambda} = \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle. \quad (1.46)$$

Obtido isso, podemos então escrever a equação (1.42) como

$$\begin{aligned} E_{xc}[n(\mathbf{r})] &= \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_n^{min,\lambda} | \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min,\lambda} \rangle - V_H[n] \\ &= \int \int \frac{1}{r_{12}} \bar{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - V_H[n] \\ &= \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}_1) \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (1.47)$$

onde na passagem das equações acima utilizamos os resultados do Apêndice D, definindo agora o buraco de troca e correlação médio dado por  $\bar{n}_{xc}$ ,

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_2) \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.48)$$

e a função de correlação de par média  $\bar{h}$  dada por,

$$\int_0^1 d\lambda n_2^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \bar{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) [1 + \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]. \quad (1.49)$$

Pode-se separar  $n_{xc}$  em contribuições de troca e correlação:

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + n_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.50)$$

Assim, é possível mostrar que a regra de soma (D.22), válida para  $\bar{n}_{xc}$ , toma a forma decomposta,

$$\int n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 = -1, \quad \int n_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 = 0, \quad (1.51)$$

com  $E_x$  e  $E_c$  dados por,

$$E_x[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}_1) n_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.52)$$

$$E_c[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}_1) n_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.53)$$

o que garante a interpretação de que a energia de troca é igual a energia de interação de Coulomb dos elétrons com uma distribuição de carga contendo uma carga unitária, enquanto a energia de correlação aproxima-se da interação dos elétrons com uma distribuição de carga neutra.

De modo geral, a energia de troca e correlação é justamente a interação eletrostática entre cada elétron e o buraco de troca e correlação. Tal buraco é criado por três efeitos [4]:

1. correção de auto-interação, um efeito clássico que garante que um elétron não interaja com ele mesmo;
2. o princípio de exclusão de Pauli, que tende a manter dois elétrons com spins paralelos afastados no espaço;
3. a repulsão de Coulomb, que tende a manter quaisquer dois elétrons afastados no espaço.

Os efeitos (1) e (2) são responsáveis pela energia de troca, que está presente mesmo para  $\lambda = 0$ , enquanto (3) é responsável pela energia de correlação, e existe somente para  $\lambda \neq 0$ .

### 1.3.4 Aproximações na Teoria do Funcional Densidade: LDA e GGA

Mesmo com resultados muito melhores do que a Teoria de Hartree-Fock, a teoria do funcional da densidade deixa em aberto o problema da energia de troca e correlação, que não possui uma forma exata conhecida. Então, para esse termo, é necessário realizar certas aproximações. A aproximação mais simples é conhecida como “aproximação da densidade local” (LDA). Ela assume que  $E_{xc}$  depende somente do valor local de  $n$ . Considera-se então o sistema não homogêneo de muitos corpos similar aos sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. Assim, escrevemos

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} d^3r, \quad (1.54)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $n = n(\mathbf{r})$ . Parte da forma explícita para este funcional LDA foi apresentada na equação (1.19) no funcional de Thomas-Fermi-Dirac: neste, a energia cinética é proporcional a integral de  $n^{5/3}$ , e a energia de troca à  $n^{4/3}$ . Para a energia de correlação,  $E_c[n]$ , não existe uma forma explícita como função da densidade. Nesse caso o que se faz é uma parametrização [31] dos resultados obtidos a partir de cálculos de Monte Carlo Quântico, como os realizados por Ceperley e Alder [32] para um gás de elétrons homogêneo (GEH).

Existe um imenso sucesso em cálculos utilizando LDA. Parte da explicação para esse sucesso está no fato que no LDA existe um cancelamento sistemático de erros, pois o LDA subestima a energia de correlação e superestima a energia de troca, de modo que a energia de troca-correlação final dá bons resultados [30]. Além disso, é conhecido também que LDA obedece a regra de soma (D.22), de modo que  $n_{xc}^{LDA}$  é o buraco de troca-correlação exato de uma gás de elétrons homogêneos. Dessa forma o LDA descreve a carga total  $n_{xc}$  corretamente [27].

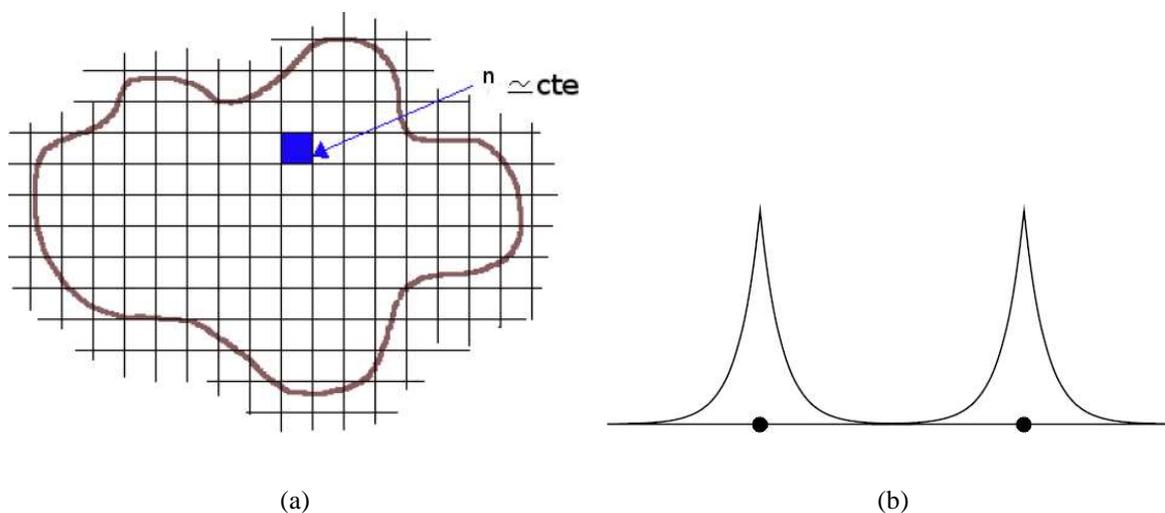
Se a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Em sistemas reais a densidade é não homogênea, ou seja,  $n(\mathbf{r})$  varia espacialmente. Uma forma

de corrigir a aproximação LDA para sistemas não homogêneos é expressar o funcional  $E_{xc}[n]$  também em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como gradiente generalizada (GGA) que tem a seguinte expressão funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r. \quad (1.55)$$

Existem várias propostas para o funcional  $E_{xc}^{GGA}$ , os quais diferem apenas pelo modo de construção de  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ . Atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof, de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang, de Perdew e de Becke [30].

As implementações dessas duas aproximações (GGA/LDA) tem mostrado resultados confiáveis para os principais tipos de ligações químicas (covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio) [30]. Contudo, existem casos no qual essas aproximações falham. Em particular, para as interações de van der Waals, essa falha é atribuída a natureza de curto alcance do funcional de correlação de tais aproximações. No LDA a densidade de energia de correlação é simplesmente dado pela densidade de energia de um GEH (Figura 1.3(a)), calculado para uma densidade local. Portanto, somente regiões no espaço com densidades diferentes de zero contribuem para a energia de correlação.



**Figura 1.3** (a) Representação local da densidade [3] mostrando que para densidade de átomos afastados (b) [4] a aproximação local falha.

Se consideramos o caso no qual temos dois átomos neutros que estão afastados de forma que não exista nenhuma sobreposição entre as densidades eletrônicas individuais (Figura 1.3(b)), então a densidade total do sistema é igual a soma das duas densidades dos átomos. Essa é uma típica situação no qual as forças de van der Waals são importantes, quando a atração entre as excitações de dipolo flutuante nos dois átomos podem levar à uma ligação molecular. No LDA, contudo, qualquer ligação molecular dado por  $E_c$  exige uma sobreposição das densidades

atômicas, assim como a energia de ligação deve ser resultante da dependência não linear com a densidade de  $E_c^{LDA}$  ( $E_b = E_c^{LDA}[n_A + n_B] - E_c^{LDA}[n_A] - E_c^{LDA}[n_B]$ ). Isto significa que forças de vdW não podem ser descritas pelo LDA. No caso do GGA, a densidade de energia de correlação leva em conta somente a densidade na vizinhança imediata de  $\mathbf{r}$ , de modo que ela se anula quando  $n(\mathbf{r})$  for zero. Portanto nem LDA nem GGA podem descrever forças de longo alcance.

## 1.4 A Teoria do Pseudopotencial

### 1.4.1 Introdução

Apesar do sucesso do formalismo DFT, um problema que se apresenta é o alto custo computacional associado a sistemas formados por muitos átomos. Assim, nasce a necessidade de técnicas e aproximações. Uma aproximação muito conhecida para sistemas grandes, é baseada no conceito de pseudopotencial (PP).

A teoria do pseudopotencial foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Essa teoria é sustentada fisicamente no fato que os elétrons mais internos dos átomos são quimicamente inertes, ou seja, não participam na formação de ligações químicas, e as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em outro ambiente químico (ver Figura 1.4). Consequentemente é possível realizar cálculos atômicos, para um sólido ou uma molécula grande, levando em conta somente a densidade de valência a ser determinada autoconsistentemente para o sistema de interesse.

Nas equações de Kohn-Sham, o potencial efetivo  $v_{eff}[n] = v_{ext}[n] + v_H[n] + v_{xc}[n]$  é determinado pela densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ , e as soluções autoconsistentes são os orbitais reproduzindo esta densidade. Na aproximação do PP, os termos  $v_H$  e  $v_{xc}$  em  $v_{eff}[n]$  são somente calculados para a densidade de valência  $n_v$ , e para se levar em conta os elétrons do caroço substitui-se o  $v_{ext}$  pelo pseudopotencial  $v_{ext}^{PP}$ . Consequentemente  $v_{eff}^{PP}[n_v] = v_{ext}^{PP}[n_v] + v_H[n_v] + v_{xc}[n_v]$ . O pseudopotencial  $v_{ext}^{PP}[n_v]$  é determinado em dois passos: (i) determina-se, em um cálculo atômico auxiliar, um PP efetivo,  $v_{eff}^{PP}$ , tal que para uma configuração atômica, os orbitais resultantes de  $v_{eff}^{PP}$  concordem, além de um raio de corte  $r_c$  que separa o caroço da região de valência, com os orbitais obtidos a partir da equação de Kohn-Sham (KS) de todos os elétrons para a mesma configuração atômica (ver Figura 1.5), ou seja,

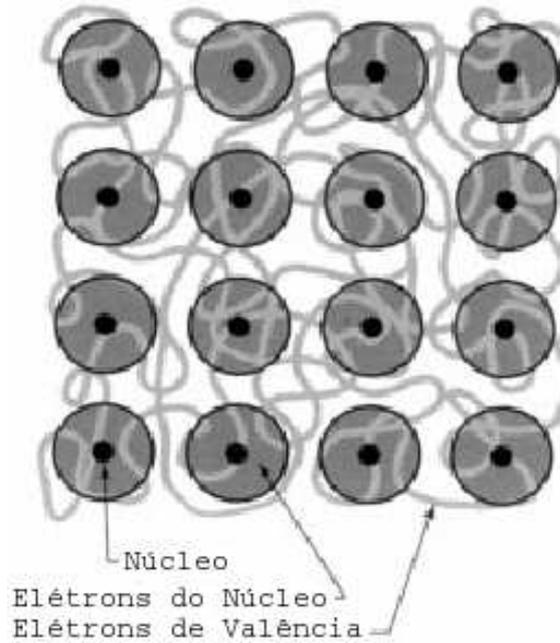
$$\psi^{PP}(\mathbf{r}) = \psi^{real}(\mathbf{r}), \quad r > r_c. \quad (1.56)$$

Como consequência, as densidades eletrônicas obtidas a partir das equações de KS e a partir da equação atômica PP são as mesmas, ou seja, integrais de 0 a  $r$  da densidade de carga real e da

pseudodensidade de carga concordam para  $r > r_c$  (para autofunção normalizada):

$$\int |\psi^{PP}(\mathbf{r})|^2 dr = \int |\psi^{real}(\mathbf{r})|^2 dr, \quad r > r_c; \quad (1.57)$$

(ii) subtrai-se as contribuições de  $v_H[n_v^{at}]$  e  $v_{xc}[n_v^{at}]$  de  $v_{eff}^{PP}[n_v^{at}]$  para obter o PP externo  $v_{ext}^{PP}$ , o qual é então usado nos cálculos moleculares ou de estado sólido, juntos com  $v_H[n_v]$  e  $v_{xc}[n_v]$  tomando a densidade de valência correta para esses sistemas.

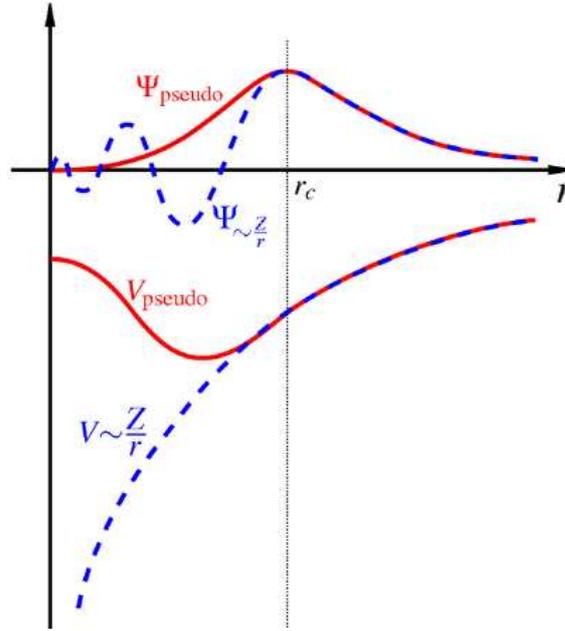


**Figura 1.4** Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos [5].

O modo como  $v_{eff}^{PP}$  é gerado a partir de cálculos atômicos não é único. Os Pseudopotenciais mais usuais são gerados seguindo as prescrições de [33], [34], [35] ou [36]. A aproximação do pseudopotencial é muito conveniente pois reduz o número de elétrons tratados explicitamente, tornando possível o cálculo em sistemas com um número grande de átomos.

### 1.4.2 Construindo Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais podem ser construídos dentro do formalismo da DFT utilizando-se tanto LDA quanto GGA ou outra aproximação para o funcional de troca e correlação. O procedimento para construir um pseudopotencial *ab initio* dentro da teoria DFT, foi descrito sucintamente na seção (1.4.1). Se desejarmos construir o pseudopotencial para um certo elemento, então primeiramente utilizamos as equações de Kohn-Sham para este átomo. Para um



**Figura 1.5** Comparação entre a função de onda (potencial) real e a pseudofunção de onda (pseudopotencial)

átomo de número atômico  $Z$  temos:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_H(r) + V_{xc}[\mathbf{r}, \mathbf{n}(\mathbf{r})] \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (1.58)$$

onde  $V_H$  é o potencial de Hartree ou potencial Coulombiano, e  $V_{xc}$  é o potencial de troca e correlação. Sabemos que a densidade é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupad}} |\psi_n(\mathbf{r})|^2.$$

O potencial de Hartree é então determinado pela equação de Poisson:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi e n(\mathbf{r}) \quad (1.59)$$

que descreve o potencial eletrostático criado por uma certa densidade eletrônica<sup>6</sup>.

Para o potencial de troca e correlação, utilizam-se as aproximações LDA ou GGA. Conhecidos esses termos, calcula-se então a equação de Kohn-Sham para este átomo, utilizando um procedimento autoconsistente para os potenciais de Hartree e troca e correlação. As pseudofunções são construídas de tal forma que (1.56) seja satisfeita, garantindo que as pseudofunções de onda tenham as propriedades idênticas à função de onda real (de todos os elétrons). Para  $r < r_c$ , altera-se a função de onda de todos os elétrons, garantindo que nesta região ela não tenha nós e singularidades. Outra condição é (1.57), e para que esta seja obedecida, a integral

<sup>6</sup>escrito em unidades gaussianas

da pseudodensidade de carga dentro do núcleo deve ser igual a integral da densidade de carga real. Este critério é conhecido como *conservação da norma*.

Foi Kerker, em 1980, que propôs um método direto para construir pseudopotenciais de densidade local com o critério da conservação da norma. Ele sugeriu que,

$$\psi_{PP}(r) = r^l \cdot e^{p(r)}, \quad r < r_c \quad (1.60)$$

com  $p(r) = -a_0 r^4 - a_1 r^3 - a_2 r^2 - a_3$  e

$$\psi_{PP}(r) = \psi_{real}(r) \quad \text{para} \quad r > r_c. \quad (1.61)$$

Ele também propôs um critério para encontrar os parâmetros ( $a_0, a_1, a_2$  e  $a_3$ ): (i) a função de onda deve ser de norma conservada; (ii) As funções de onda reais e as pseudofunções de onda tem o mesmo autovalor de valência; (iii) A pseudofunção de onda deve ser sem nós e iguais a funções de onda reais para  $r > r_c$ ; (iv) as pseudofunções de onda devem ser contínuas assim como suas primeira e segunda derivadas em  $r_c$ .

Não somente Kerker propôs esse método, mas também muitos outros autores. Há portanto uma certa flexibilidade para construir os pseudopotenciais, pois a construção para  $r < r_c$  não é única, e isto pode ser explorado para otimizar a convergência de pseudopotenciais para bases de interesse. É necessário saber qual o critério para construir um pseudopotencial “ótimo”. Um pseudopotencial ótimo é o que minimiza o número de funções de bases necessárias para encontrar a meta desejada, e que tenha uma boa transferibilidade [5].

Uma aproximação direta para otimizar o pseudopotencial é impor certos vínculos ao polinômio  $p(r)$ , supondo que:

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^N c_n r^n. \quad (1.62)$$

Assim, teremos que truncar a série em algum ponto, e este ponto é escolhido de acordo com o problema a ser escolhido (por exemplo impor uma convergência mais rápida do pseudopotencial no espaço recíproco). Troullier e Martins [36] sugeriram uma diferente aproximação para  $p(r)$ :

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (1.63)$$

vinculando-se os coeficientes para a conservação da norma. Além disso, exigiu a continuidade das pseudofunções de onda, da primeira e quarta derivada em  $r_c$ , e exigiu um pseudopotencial de curvatura zero na origem. Assim esses potenciais são suaves e convergem muito rapidamente no espaço recíproco.

De posse das funções de onda dadas por (1.60) e (1.61), inverte-se a equação de Kohn-Sham e obtém-se o pseudopotencial para o núcleo e os elétrons do núcleo,  $V_{ion,PP}$ :

$$V_{ion,PP}^n = \epsilon_n - V_H - V_{xc} + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi_{n,PP}}{2m \psi_{n,PP}} \quad (1.64)$$

que é resolvido autoconsistentemente com a pseudodensidade de carga dada por

$$n(\mathbf{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupad}} |\psi_{n,PP}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.65)$$

e dando um autovalor  $\epsilon_n$  e uma pseudofunção de onda  $\psi_{n,PP}$ , que, por construção, concorda com a função de onda real.

Nesta construção dos pseudopotenciais, encontramos o potencial que depende do estado do sistema (depende do número quântico  $n$ ), e os potenciais são diferentes para cada subcamada (elétrons  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ). A não localidade aparece na dependência angular do potencial, mas não na dependência radial. As interações entre os elétrons de valência e o núcleo e os elétrons do caroço, podem ser separadas em um potencial local não dependente de  $l$  (número quântico do momento angular), e uma forma do pseudopotencial não-local de Kleinman e Bylander no espaço real, dependente de  $l$ :

$$V_{ion,PP}(\mathbf{r}) = V_{ion,local} + \sum_l V_{nl,l}^{KB}(\mathbf{r}), \quad (1.66)$$

com

$$V_{nl,l}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|V_{nl,l} u_l^{PP}(\mathbf{r}) \langle u_l^{PP}(\mathbf{r}) | V_{nl,l} | \rangle|}{\langle u_l^{PP}(\mathbf{r}) | V_{nl,l} | u_l^{PP}(\mathbf{r}) \rangle} \quad (1.67)$$

onde  $u_l^{PP}(\mathbf{r})$  é a pseudofunção de onda para o qual  $V_{nl,l}$  foi calculado.

## 1.5 Implementação do Método *ab-initio*: SIESTA

Para resolver as equações de Kohn-Sham, diferentes aproximações e estratégias foram revisadas, de modo que faz-se necessário saber como implementar numericamente o DFT. Um programa bastante conhecido e utilizado neste trabalho é o SIESTA [37, 38] (“*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*”). Na maioria dos programas DFT, para cálculos de propriedades de sistemas moleculares, os orbitais de KS são expressos como uma combinação linear de funções de base centradas nos átomos:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}. \quad (1.68)$$

Algumas formas funcionais já foram investigados para as funções de base  $\phi_{\nu}$  [39]. Entre elas temos os orbitais tipo Slater, as funções gaussianas e as funções de base numérica. Uma função de base numérica pode ser gerada resolvendo-se a equação de KS para átomos isolados. Assim, se usamos o conjunto de base (1.68) para expandir os orbitais e substituímos isso nas equações de KS, então é possível expressá-las em uma forma matricial do tipo:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}, \quad (1.69)$$

onde os elementos da matriz de  $\mathbf{H}$ , são dadas por:

$$H_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left( \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}[\mathbf{r}_1] \right\} \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (1.70)$$

O terceiro termo, as contribuições da repulsão de Coulomb, pode ser expandido em termos das funções de base e a matriz densidade,  $\mathbf{P}$ :

$$\int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \phi_\nu(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (1.71)$$

Para sistemas de camada completa com  $N$  elétrons, os elementos da matriz densidade podem ser escritos como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i}. \quad (1.72)$$

Da equação (1.69) ainda temos a matriz de sobreposição,  $\mathbf{S}$ , definida por:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.73)$$

os elementos da matriz  $\mathbf{C}$  ( $K \times K$ ), que dão os coeficientes  $C_{\nu i}$ :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \cdots & C_{1,K} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \cdots & C_{2,K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K,1} & C_{K,2} & \cdots & C_{K,K} \end{pmatrix}, \quad (1.74)$$

e a matriz diagonal  $\mathbf{E}$  cujos elementos são as energias dos orbitais de KS,

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{pmatrix}. \quad (1.75)$$

O procedimento para encontrar a autoconsistência envolve, como vimos, uma hipótese inicial para densidade, construção das matrizes de KS e de sobreposição, a diagonalização e obtenção das autofunções e autovetores, a partir dos quais uma nova densidade pode ser construída. O ciclo continua até que a convergência seja encontrada.

## Funções de Base

O SIESTA utiliza um procedimento para obtenção do hamiltoniano cujo custo escala linearmente com o tamanho do sistema. Um ingrediente fundamental dessa técnica é o emprego de orbitais atômicos de alcance limitado.

A localização é alcançada impondo-se condições que garantam a localidade dessas funções, usando, por exemplo, um confinamento por um potencial divergente ou funções de corte. No SIESTA, isso é feito de modo suave utilizando um potencial do tipo:

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}, \quad (1.76)$$

que é aproximadamente contínuo até um certo raio interno  $r_i$ , divergindo em  $r_c$ . Esse potencial confinante evita problemas de descontinuidade nas derivadas das pseudofunções de onda em  $r_c$  e garante o caráter local das funções de base.

O problema nesse tipo de abordagem é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções de base. Isso é feito definindo um único parâmetro  $\Delta E_s$  (“energy shift”) como sendo o incremento de energia experimentado por cada orbital quando confinado. Isso garante uma forma balanceada de definir todos os raios de corte.

Para definir o tamanho da base, o SIESTA utiliza a notação comum de múltiplas funções radiais para o mesmo  $l$  e  $m$  denotados por múltiplas- $\zeta$ . As funções de base são produtos de uma função radial numérica e um harmônico esférico, ou seja, para o átomo  $I$ , localizado em  $\mathbf{R}_I$ ,

$$\phi_{Iln}(\mathbf{r}) = \phi_{In}(\mathbf{r}_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I), \quad (1.77)$$

onde  $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$ . O momento angular ( $l, m$ ) pode ser arbitrariamente grande, e, em geral, existem alguns orbitais com a mesma dependência angular, mas com diferentes dependências radiais, donde surge a notação de bases múltiplas- $\zeta$ . Quando existe apenas uma função radial para cada  $l$ , a base é denominada única- $\zeta$  (single- $\zeta$ , SZ), sendo a base mais simples (base mínima). Para este caso, por exemplo para o silício ( $Si$ ), a quantidade de orbitais é dada pela configuração eletrônica ( $1s^2 2s^2 2p^2$  (caroço),  $3s^2 3p^2$  (valência)). Temos, portanto,

$$n=3: \left\{ \begin{array}{l} l = 0, (s) \\ m = 0, \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} l = 1, (p) \\ m = -1, 0, 1 \end{array} \right\},$$

para a valência, totalizando quatro orbitais atômicos por átomo de  $Si$ . Para esta base, pode-se realizar cálculos rápidos com muitos átomos, e as tendências qualitativas das ligações químicas, bem como uma boa descrição da banda de valência, são obtidas. Contudo, essa base serve apenas para o estudo semiquantitativo desses sistemas. Um segunda função orbital pode ser adicionada para formar uma base dupla- $\zeta$  (double- $\zeta$ , DZ) mais completa (neste caso teríamos oito orbitais atômicos por átomo de  $Si$ ), ou adicionar também uma flexibilização angular (função de polarização, P). A flexibilidade angular se obtém adicionando camadas de momentos angulares mais altos do que o estritamente necessário para descrever os elétrons dos átomos isolados. Isso pode ser feito com o uso de polarização perturbativa, ou seja, na presença de um campo elétrico uniforme. Esse procedimento aumenta a quantidade de funções de base em relação a base DZ. A base DZ mais as funções de polarização são conhecidas como base DZP. No SIESTA, essa base é tida como base padrão e dá resultados de alta qualidade para a maioria dos sistemas.

### Erro de Superposição de Base

Um erro muito comum na utilização de orbitais localizados é conhecido como erro de superposição de base (BSSE - basis set superposition error.) Isso acontece sempre que se deseja calcular, por exemplo, energia de formação ou de ligação de um sistema, e que envolve diferenças de energia das partes desse sistema. A origem do problema está no fato que o cálculo do sistema completo é feito com um conjunto diferente de funções de base relativo ao cálculo dos fragmentos isolados se usamos uma base de orbitais atômicos.

Um modo de corrigir o BSSE é via método de correção de Boys and Bernardi [39], no qual um conjunto de base inteiro é incluído em todos os cálculos. Assim, num caso geral:

$$A + B \rightarrow AB \quad (1.78)$$

$$\Delta E = E(AB) - [E(A) + E(B)]. \quad (1.79)$$

O cálculo da energia  $E(A)$  é feito na presença de orbitais “fantasmas” de  $B$ , sem o núcleo ou elétrons de  $B$ . Um cálculo similar é feito para  $B$ , com os orbitais fantasmas de  $A$ . Dessa forma, uma melhor precisão na diferença de energia  $\Delta E$  é obtida. Tal erro pode ser significativo quando estamos interessados em um cálculo no qual se deseja descrever corretamente as interações de vdW, isso porque o erro pode ser da ordem de energia dessas interações.

### Construção do Hamiltoniano

O SIESTA utiliza alguns procedimentos para escrever o hamiltoniano de um sistema qualquer, de modo a diminuir o custo computacional. A escolha da base, discutida na seção anterior, é o primeiro passo para calcular os elementos de matriz do hamiltoniano.

Consideremos o hamiltoniano

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\mathbf{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nl}(\mathbf{r}) + \delta V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}, n). \quad (1.80)$$

Esse hamiltoniano é o utilizado pelo SIESTA. Vamos discutir cada termo dele e saber como obtê-los. O primeiro termo é a energia cinética, e envolve integrais de dois centros conforme equação (1.70). Os termos seguintes são obtidos com o intuito de tornar os termos do hamiltoniano de curto alcance. Para encontrar o segundo termo rescreve-se a densidade eletrônica em duas contribuições: uma é a soma da carga dos átomos neutros e isolados  $n_0(\mathbf{r})$  e a outra uma carga de deformação  $\delta n_0$ , que é a diferença entre a densidade real e  $n_0(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_0(\mathbf{r}) = \sum_{at} n_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{at}) + \delta n_0(\mathbf{r}). \quad (1.81)$$

Essa separação permite reescrever o potencial de Hartree como:

$$V_H(\mathbf{r}, n) = V_H(n_0 + \delta n_0) = V_H(n_0) + V_H(\delta n_0) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (1.82)$$

Define-se então o potencial de um átomo neutro ( $V^{neutro}$ ) como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $n_0$ , obtendo assim o potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{at}) + V_{at}^H(n_0). \quad (1.83)$$

O terceiro, quarto e quinto termo são: a parte não local do pseudopotencial dependente do momento angular, e se separa segundo o esquema descrito por Kleinman-Bylander dado pela equação (1.67); a parte do potencial de Hartree devido a densidade de carga  $\delta n_0$  e o potencial de troca e correlação, respectivamente.

É importante notar que, com exceção de  $\delta V_H$  e  $V_{xc}(\mathbf{r})$ , todos os outros termos não dependem da densidade de carga, conforme equação (1.70), e envolvem integrais de dois e três centros. Para calcular  $\delta V_H$ , resolve-se a equação de Poisson para a densidade  $\delta n_0$  no espaço recíproco, e para o potencial de troca e correlação utiliza-se as parametrizações comentadas anteriormente na seção (1.3.4).

Utilizando esse hamiltoniano, a energia total é dada por:

$$\begin{aligned} E = & T + V^{nl} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int V_i^{neutro}(\mathbf{r}) n_j^{neutro}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \\ & - \sum_i U_i^{local} + \int V^{neutro}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.84)$$

onde  $n^{neutro}(\mathbf{r}) = n_{local} + n_0$ , sendo  $n_{local}$  a densidade de carga fictícia que gera o pseudopotencial local.

As forças atômicas são obtidas diferenciando a energia total com respeito às coordenadas atômicas, envolvendo derivadas dos elementos de matriz. A relaxação estrutural é obtida quando a maior componente do vetor de força em qualquer átomo for menor que uma tolerância estabelecida.

# INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS

*A Natureza é partes sem um todo. Isto é talvez o tal mistério de que falam.*

— ALBERTO CAEIRO

## 2.1 Introdução

Forças de van der Waals (vdW) (ou forças de dispersão) tem sido estudadas há bastante tempo. Apesar desse problema ser de origem puramente quântica, seu estudo se iniciou muito antes do nascimento da mecânica quântica e dura até hoje. Em 1910, o físico holandês Johannes Diderik van der Waals, ganhou o prêmio Nobel de Física por seu trabalho sobre “A equação de estado para gases e líquidos”. A equação de estado de vdW,

$$(p + a/v^2)(v - b) = R_{gas}T \quad (2.1)$$

diz que as moléculas individuais do gás não tem acesso ao volume total  $v$  e sim a um volume efetivo  $(v - b)$ . O termo de correção  $a/v^2$  na pressão implica que a energia cinética com a qual as moléculas atingem os contornos do volume é mais baixa do que seu valor no interior devido às forças atrativas das outras moléculas. Sendo  $R$  a separação média das moléculas do gás, essa correção é proporcional a  $1/R^6$  [40].

Historicamente, muitos outros físicos forneceram contribuições importantes para o estudo desse tipo de interação. Uma atenção particular deve ser dada a: Willem Hendrik Keesom, que produziu a primeira descrição matemática das interações entre dipolos permanentes; Peter Debye, que estudou a interação entre dipolos permanentes e dipolos induzidos; e, por fim, Fritz London, que, utilizando a Mecânica Quântica com perturbação, mostrou que existe uma força geral de atração entre duas moléculas mesmo que nenhuma possua um momento de dipolo permanente.

As forças de Keesom, Debye e London também são proporcionais a  $1/R^6$ . No caso das forças de Keesom, a energia de interação é proporcional à  $-p_1^2 p_2^2 / 3kTR^6$ , onde  $p_1$  e  $p_2$  são os momentos de dipolo das moléculas. Esse efeito de interação entre dipolos permanentes não pode fornecer uma explicação geral das forças de vdW por dois motivos. Primeiro, muitas moléculas que não possuem momento de dipolo exibem forças atrativas, e o efeito orientacional

dos momentos de dipolo se tornam pequenos em temperaturas altas, mas as forças de vdW persistem. O segundo motivo foi salientado por Debye, que chamou atenção para o fato que as moléculas não são estruturas rígidas, mas distribuições deformáveis de carga, que, se colocadas em um campo externo, tornam-se polarizadas, de modo que sempre existem as forças de atração. Essa interpretação chamou atenção para o caráter universal das forças de vdW e para sua persistência em altas temperaturas [41]. A interação de Debye, onde dipolos permanentes interagem com dipolos induzidos, é dada por  $-(p_1^2\alpha_2 + p_2^2\alpha_1)/R^6$ , onde  $\alpha$  é a polarizabilidade [25].

Essas considerações dão conta de parte da explicação do efeito atrativo das interações de vdW. As forças de Keesom são capazes de explicar as forças de vdW para moléculas com dipolo permanente a baixas temperaturas, e as forças de Debye introduzem uma atração adicional que persiste em altas temperaturas. Contudo, a força atrativa entre átomos neutros sem dipolos permanentes ainda não foi explicado. Foi London, em 1930, que reconheceu o significado amplo dessas forças, e derivou fórmulas para esse caso, apontando uma conexão entre sua natureza e os processos de dispersão ótica (por isso o nome forças de dispersão). A energia de interação derivada por London é dada por  $-C_6/R^6$ , onde  $C_6$  é uma constante que depende da polarizabilidade e dos potenciais de ionização do átomo ou molécula.

Neste capítulo faremos uma breve revisão sobre os principais resultados relacionadas com esse tipo de interação.

## 2.2 Energia de vdW Entre Dois Átomos de Hidrogênio

Como exemplo para verificar o caráter das interações de vdW, vamos analisar o caso de dois átomos de hidrogênio<sup>1</sup>.

Primeiramente, consideremos que os dois átomos de H estejam separados por uma distância suficientemente grande para não existir sobreposição entre as suas funções de onda. Dessa forma, apesar dos átomos serem idênticos, não é necessário simetrizar a função de onda do sistema. Como os átomos de H são neutros, à grandes distâncias o efeito preponderante será a interação entre os momentos de dipolo elétrico dos dois átomos.

Consideremos que os dois núcleos dos átomos estejam parados nos pontos  $A$  e  $B$ , e seja  $\mathbf{R}$  o vetor que liga esses pontos. Seja ainda  $\mathbf{r}_A(\mathbf{r}_B)$  a distância do elétron ao núcleo em  $A(B)$ , e  $R \gg r_A, r_B$ . Então, os momentos de dipolo elétrico dos dois átomos serão dados por:

$$\mathbf{D}_A = e\mathbf{r}_A \quad (2.2)$$

$$\mathbf{D}_B = e\mathbf{r}_B. \quad (2.3)$$

A energia de interação eletrostática é calculada sabendo que o átomo é reponsável por um

---

<sup>1</sup>Para isso seguiremos as referências [25, 40, 40, 42, 43]

potencial eletrostático  $U$  com o qual a carga em  $B$  interage. Isso aumenta a energia de interação denominada  $W$ . Pode-se determinar  $U$  como função de  $R$  e dos momentos de dipolo do átomo  $A$ . Como os átomos são neutros, a contribuição mais importante de  $U$  é do momento de dipolo  $\mathbf{D}_A$ . Similarmente, como  $B$  é neutro, o mais importante termo em  $W$  vem da interação entre o momento de dipolo  $\mathbf{D}_B$  e o campo elétrico criado por  $\mathbf{D}_A$ . O potencial eletrostático criado por  $\mathbf{D}_A$  em  $B$  será (denominando  $\hat{n} = \mathbf{R}/R$ ):

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{D}_A \cdot \mathbf{R}}{R^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{D}_A \cdot \hat{n}}{R^2}. \quad (2.4)$$

Mas  $\mathbf{E} = -\nabla_R U$ , assim é fácil mostrar que:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\mathbf{r}_A - 3(\mathbf{r}_A \cdot \hat{n})\hat{n}). \quad (2.5)$$

A energia de interação será,

$$W = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}_B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3(\mathbf{r}_A \cdot \hat{n})(\mathbf{r}_B \cdot \hat{n})). \quad (2.6)$$

Escolhendo o eixo  $Oz$  paralelo a  $\hat{n}$ , obtemos:

$$W = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}_B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B). \quad (2.7)$$

Vamos utilizar agora a teoria de perturbação para mostrar a existência de um potencial atrativo do tipo  $-C_6/R^6$ . Neste caso dos hidrogênios, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito simplesmente como:

$$H = H_{A0} + H_{B0} + W, \quad (2.8)$$

onde  $H_{A0}$  e  $H_{B0}$  são as energias dos átomos  $A$  e  $B$  quando isolados, e  $W \ll H_{A0}, H_{B0}$ . A solução para este problema quântico na ausência de  $W$  é conhecido, já que o átomo de hidrogênio tem solução exata. Os autoestados de  $H_{A0} + H_{B0}$  nesse caso são dados pela equação:

$$(H_{A0} + H_{B0})|\phi_{nlm}^A; \phi_{n'l'm'}^B\rangle = (E_n + E_{n'})|\phi_{nlm}^A; \phi_{n'l'm'}^B\rangle \quad (2.9)$$

onde  $|\phi_{nlm}\rangle$  e  $E_n$  são os autoestados e autoenergias do átomo de hidrogênio.

Se escolhermos o estado fundamental de  $(H_{A0} + H_{B0})$  de energia  $-2E_I$  ( $E_I = 13.6eV$ ), então o nosso problema será calcular o efeito perturbativo devido a  $W$  e sua dependência com  $R$ . Essa mudança representa a energia potencial de interação dos dois átomos no estado fundamental. Não teremos correções de primeira ordem, já que em um estado estacionário do átomo o valor médio do operador posição é nulo. Portanto devemos determinar os efeitos de segunda ordem da interação dipolo-dipolo  $W$ , que constitui a mais importante correção de energia. Obtemos:

$$\varepsilon_2 = \sum_{\substack{n,l,m \\ n',l',m'}} \frac{|\langle \phi_{nlm}^A; \phi_{n'l'm'}^B | W | \phi_{100}^A; \phi_{100}^B \rangle|^2}{2E_0 - E_n - E_{n'}} \quad (2.10)$$

$$= \frac{1}{R^6} \sum_{A,B} \frac{|(x_{0A}x_{0B} + y_{0A}y_{0B} - 2z_{0A}z_{0B})|^2}{\omega_{0A} + \omega_{0B}}, \quad (2.11)$$

no qual a soma exclui o estado fundamental,  $\omega_{0A}$  é a diferença entre o  $A$ -ésimo estado excitado e o estado fundamental,  $x_{0A}$  é o elemento de matriz  $\langle \phi_{nlm}^A | x_A | \phi_{100}^A \rangle$  e o índice  $A$  no somatório representa os três números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m$ . É fácil notar que teremos uma contribuição que abaixa a energia do sistema, já que os denominadores são todos negativos. Dessa forma, a interação dipolo-dipolo contribui com uma energia negativa do tipo:

$$\varepsilon_2 = -\frac{C_6}{R^6}. \quad (2.12)$$

Isso mostra que as forças de vdW são atrativas e variam com  $1/R^7$ .

Cálculos aproximados para a constante  $C_6$  em (2.12) podem ser feitos. Eisenschitz e London foram os primeiros a identificar claramente a origem física e o significado das interações de vdW. Eles mostraram que tal correção de energia, proporcional a  $1/R^6$ , pode ser expresso em termos da força de oscilador [25] e por essa razão sugeriu o nome “forças de dispersão”. Tais quantidades são relacionadas com as intensidades das transições espectrais e portanto são disponíveis experimentalmente. Realizando algumas aproximações e utilizando uma fórmula que envolve polarizabilidades estáticas, é possível mostrar [42] que a equação (2.12) pode ser escrita como:

$$\varepsilon_2 = -\frac{3}{2R^6} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \alpha_A \alpha_B, \quad (2.13)$$

onde  $I_i$  é o potencial de ionização e  $\alpha_i$  a polarizabilidade do átomo. Essa fórmula para a constante  $C_6$  é conhecida como fórmula de London.

As interações de vdW que surgem das interações entre dipolos, no caso acima entre átomos de hidrogênio, podem ser entendidas como efeitos de correlação no sistema. É comum referir-se às forças de vdW como forças de correlação não local, principalmente no contexto do DFT.

Pode-se fazer uma interpretação dinâmica das forças de vdW. Em um dado instante, o momento de dipolo de cada átomo tem o valor médio zero no estado fundamental. Isso não significa que qualquer medida seja nula. Há flutuações aleatórias e apenas a média é nula. A idéia pode ser entendida com o raciocínio a seguir. O campo criado em  $B$  é devido a flutuações do dipolo  $A$ . O dipolo induzido em  $B$  é portanto correlacionado com o dipolo  $A$ . Sendo assim, posto que o movimento do dipolo  $A$  é aleatório, sua interação com seu próprio campo (que é “refletida” por  $B$ ), não tem um valor médio nulo.

Podemos reescrever a equação (2.10) com uma dependência com as polarizabilidades atômicas. Para isso, considerando uma média sobre todas as orientações dos átomos, é possível reescrever (2.12) como:

$$\varepsilon_2 = -\frac{6}{R^6} \sum_{A,B} \frac{|z_{0A}|^2 |z_{0B}|^2}{\omega_{0A} + \omega_{0B}}. \quad (2.14)$$

Usando a identidade,

$$\frac{1}{b+a} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du}{2\pi} \frac{2ab}{(a^2+u^2)(b^2+u^2)}, \quad (2.15)$$

e a definição para a polarizabilidade dinâmica [42],

$$\alpha(\omega) = 2 \sum_i \frac{\omega_{i0} |z_{0i}|^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2}, \quad (2.16)$$

introduzimos uma frequência imaginária  $\omega = iu$ , e obtemos:

$$\varepsilon_2 = -\frac{6}{R^6} \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \alpha_A(iu) \alpha_B(iu). \quad (2.17)$$

Se, portanto, as polarizabilidades são conhecidas como funções analíticas de  $u$ , esse resultado deve representar exatamente a parte de dispersão da interação.

Em 1976, Zarema e Kohn [44] mostraram que a energia de vdW também pode ser escrita em termos das funções respostas relativas à densidade  $\chi_A$  e  $\chi_B$ <sup>2</sup>:

$$\varepsilon_2 = - \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr[\chi_A V \chi_B V], \quad (2.18)$$

no qual  $V$  é o potencial Coulombiano entre os elétrons. Iremos explicar melhor essa expressão no capítulo 4, onde ela será usada.

## 2.3 Forma Assintótica para Outras Geometrias e Limitações da Aproximação

O tratamento dado acima para os átomos de hidrogênio pode ser utilizado para tratar outros tipos de átomos e até moléculas. A dependência da energia de vdW continua sendo proporcional a  $1/R^6$ . Contudo, para o caso do átomo de hidrogênio, se um dos átomos está no estado  $1s$  e outro no estado  $2p$ , a energia de vdW varia com  $1/R^3$ , e efeitos de ressonância podem aparecer. A energia varia com  $1/R^3$  devido ao fato que, agora, a perturbação modifica as energias com correções de primeira ordem. Além disso, o sinal da interação pode ser positivo ou negativo, ou seja, existem estados do sistema dos dois átomos para o qual temos atração, e outros para os quais existe repulsão [43].

Para o tratamento de outros tipos de geometria, como por exemplo interações de vdW entre duas superfícies, ou entre um átomo e uma superfície, o comportamento assintótico será também diferente. No primeiro caso, a interação de vdW diminui assintoticamente com  $1/R^2$ , no segundo caso com  $1/R^3$ .

O comportamento assintótico de  $1/R^6$  obtido através de teoria de perturbação independente do tempo tem algumas limitações relativas ao tempo de propagação das interações. Sabemos que o campo produzido por  $A$  é “refletido” por  $B$ , e retorna para  $A$  em um tempo finito. As aproximações usadas até agora consideram que temos interações instantâneas. O tempo de

<sup>2</sup>Mais detalhes sobre o contexto de funções resposta no capítulo 4

propagação pode ser desprezado apenas se ele for muito menor que os tempos característicos da evolução dos átomos, que são da ordem de  $2\pi/\omega_{n1}$ , com  $\omega_{n1} = (E_n - E_1)/\hbar$  sendo a frequência angular de Bohr. Em outras palavras, a aproximação de propagação instantânea assume que a distância entre os dois átomos é muito menor do que o comprimento de onda associado a  $\omega_{n1}$  (cerca de  $1000\text{Å}$ ). Correções de retardamento alteram o comportamento assintótico da energia que passa a ser  $1/R^7$ . Esse problema foi considerado por Casimir e Polder [25].

Se houver mais que um par de átomos, deve-se também tomar cuidado com as aproximações. A interpretação de dipolo flutuante é baseada na correlação de dipolos instantâneos, o que gera um movimento coletivo. A princípio, não se pode simplesmente adicionar as forças aos pares [16]. Essa aproximação só será válida para distâncias grandes.

# DFT COM CORREÇÕES SEMI-EMPÍRICAS DAS INTERAÇÕES DE VDW

*Faça as coisas mais simples que você puder, porém não se restrinja às mais simples.*

— ALBERT EINSTEIN

## 3.1 Introdução

Muitos dos problemas que podem ser resolvidos em mecânica quântica, para sistemas de muitos elétrons são, infelizmente, muito difíceis de serem tratados e implementados computacionalmente. Como vimos nos capítulos anteriores a inclusão das interações de vdW em uma teoria de primeiros princípios está longe de ser trivial, exigindo correlação eletrônica não local, e em alguns métodos, um conjunto muito extenso de funções. No DFT, temos que as aproximações mais usadas para o potencial de troca e correlação são locais e não levam em conta as interações de longo alcance tipo vdW, além disso, métodos do tipo Hartree-Fock, ou CI, demandam muito tempo computacional para sistemas relativamente simples.

Métodos de campos de força (ou mecânica molecular) ignoram o movimento eletrônico e calculam a energia do sistema como função das posições nucleares somente, de modo que um número grande de átomos pode ser considerado. Em alguns casos, tais métodos podem fornecer respostas qualitativamente satisfatórias em um tempo computacional inferior. Contudo, esse tipo de abordagem não permite a obtenção de propriedades que tenham dependência na distribuição eletrônica do sistema.

A energia de interação dispersiva entre átomos e moléculas pode ser calculada utilizando uma forma semi-empírica (a forma assintótica obtida no capítulo anterior) para corrigir a energia total de um método *ab initio*, que não descreva corretamente tal interação, de forma rápida e qualitativamente precisa, um procedimento similar à introdução de potenciais modelo na mecânica molecular. Nesta capítulo descreveremos um modo de implementar uma correção semi-empírica das interações de vdW no DFT.

## 3.2 Descrição Semi-empírica das Interações de vdW no DFT

Sabe-se muito sobre a eficiência do DFT na descrição de vários tipos de estruturas moleculares e sólidas. Existem muitas propriedades dessas estruturas que são bem descritas utilizando tal método com as aproximações LDA ou GGA para o funcional de troca e correlação. Portanto uma correção dentro deste método para levar em conta a descrição das interações de vdW parece ser proveitoso. Além disso, existe uma grande necessidade que tais forças sejam bem descritas para que seja possível o estudo de certos sistemas em física da matéria condensada, como moléculas adsorvidas em nanoestruturas.

Como vimos anteriormente, a interação de vdW é um fenômeno de correlação não local, de origem puramente quântica. Sua existência pode ser mostrada utilizando teoria de perturbação independente do tempo para sistemas neutros sem superposição das densidades eletrônicas, e pode ser entendida como interações entre dipolos que flutuam instantaneamente. Isso resulta num comportamento assintótico proporcional a  $1/R^6$ , sendo  $R$  a distância entre os dois fragmentos neutros, que sugere a possibilidade da correção semi-empírica na energia total de um cálculo feito utilizando DFT. Esse tipo de abordagem tem sido realizada com sucesso, por diversos pesquisadores, como nas referências [20–23, 45].

O procedimento padrão adotado para implementar tal correção é como segue. Adiciona-se a energia de interação através proporcional a  $\propto -f(R)C_6R^{-6}$  à interação entre os átomos no sistema. Nesse caso temos a escolha de dois parâmetros: a função  $f(R)$ , que é uma função de corte que tende a um para valores grandes de  $R$  e tende a zero para  $R$  pequenos, e o coeficiente  $C_6$ . O ponto chave desse esquema de correção semi-empírica são esses parâmetros. A função de corte é importante devido ao fato que o comportamento assintótico  $1/R^6$  não é garantido para distâncias pequenas. Além disso, as aproximações do funcional de troca e correlação funcionam bem nesse limite, e isso poderia acarretar uma dupla conta de tal interação. Numerosos tipos de funções de corte tem sido utilizadas, e isso define a diferença entre os tipos de correções. Contudo, a função de corte é usualmente tratada como uma função “universal”, independente dos átomos ou moléculas envolvidos. Os coeficientes  $C_6$  têm também um papel importante. Considerável atenção deve ser dada ao modo de determinação desses coeficientes devido a sua importância na simulação, e na interpretação dos cálculos.

### 3.2.1 Os Coeficientes $C_6$

Começamos a descrição do modelo semi-empírico com a determinação dos coeficientes  $C_6$ . São eles que trazem a informação do tipo de átomo envolvido na interação, e por isso dependem de propriedades particulares, como polarizabilidades e potenciais de ionização. Duas abordagens tem sido discutidas na literatura para obtenção desses coeficientes. Na primeira,

métodos de primeiros princípios são usados no cálculo de polarizabilidades [46, 47] e, então, as expressões (2.12) e (2.17) permitem chegar aos coeficientes. Na segunda abordagem [42, 45, 48], utiliza-se alguma aproximação para a expressão 2.7 e então calcula-se as polarizabilidades com um ajuste de dados experimentais. Por exemplo, uma das mais usadas parametrizações foi feita por London [42] em termos também dos potenciais de ionização, e pode ser escrita como:

$$C_6^{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{I_i I_j}{I_i + I_j}. \quad (3.1)$$

É essa a expressão que vamos empregar no nosso formalismo semi-empírico, com os valores de  $\alpha$  e  $I$  dadas pela referência [49].

### 3.2.2 A Função de Corte

A energia de vdW resulta de interações de longo alcance. Quando a distância entre os dois sistemas é pequena e existe superposição entre as densidades eletrônicas, a dependência com  $R^{-6}$  já não é apropriada. Por isso, a energia de vdW empírica deve ter um fator de corte como mencionado anteriormente. Algumas funções  $f_{ij}(R)$  tem sido sugeridas na literatura. Em geral, elas têm a forma [20–23, 45]:

$$f_{ij}^{nm}(R_{ij}) = \left\{ 1 - \exp \left[ -\lambda \left( \frac{R_{ij}}{D_W} \right)^n \right] \right\}^m, \quad (3.2)$$

onde  $R_{ij}$  é a distância entre os átomos,  $\lambda$  é uma constante a ser ajustada de acordo com algum parâmetro experimental,  $D_W$  é escolhido apropriadamente como comprimento de escala e  $nm \geq 6$  para garantir o comportamento não singular das interações no limite  $R_{ij}$  pequeno. Hasegawa *et al.* [21], por sua vez, propuseram uma função de corte com uma quantidade de parâmetros maior, como mostrado abaixo:

$$f(R_{ij}) = \left\{ 1 - \lambda_2 \cdot \exp \left[ -\lambda_1 \left( \frac{R_{ij}}{D_W} \right)^k \right] \right\} f_{ij}^{nm}(R_{ij}), \quad (3.3)$$

que contém quatro parâmetros ( $\lambda$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $k$ ) que devem ser ajustados e  $n$ ,  $m$  e  $D_W$  são mantidos fixos. Nessa função, o comportamento de curto-alcance é controlado pelo seu prefator, que é um se  $\lambda_2$  for nulo, ou seja,  $f(R_{ij}) = f_{ij}^{nm}(R_{ij})$ , e muda de sinal em alguma distância se  $\lambda_2 > 1$ .

Os parâmetros na equação (3.3) são determinados a partir das seguintes motivações físicas:(i) a energia de interação entre as folhas de grafeno no grafite deve ser consistente com o espaçamento entre essas a  $T = 0K$ ;(ii) a constante elástica  $c_{33} = 40.7GPa$  deve ser reproduzida;(iii) a constante de rede no plano deve ser consistente com o valor experimental  $a = a_{exp} = 2.460 \text{ \AA}$ .

O comprimento de escala  $D_W$  pode ser escolhido de maneiras diferentes. Hasegawa *et al.* utilizaram a soma dos raios de vdW ( $R_{vdWi} + R_{vdWj}$ ) para definir o comprimento de escala,

e obtiveram os quatro parâmetros, discutidos acima, para qualquer par de átomos, impondo as três condições referentes ao grafite. Elstner *et al.* [50] utilizaram (3.2) com  $n = 7$  e  $m = 4$ , definindo o comprimento de escala pela faixa de sobreposição do átomos. Escolheram um valor de  $D_W = 3.8 \text{ \AA}$  para os elementos da primeira coluna e  $D_W = 4.8 \text{ \AA}$  para aqueles da segunda coluna da tabela periódica. Ortmann e Schmidt [23] utilizaram (3.2) com  $n = 8$  e  $m = 1$ , utilizando o comprimento de escala como sendo a soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos. Para esses valores a função de corte vai quadraticamente para zero para distâncias pequenas. A constante de corte  $\lambda = 7.5 \times 10^{-4}$  foi obtida de modo que a constante de rede  $c$  do grafite fosse reproduzida. Para nossos cálculos, usamos essa mesma função de corte, determinando a constante  $\lambda$  como veremos mais adiante.

### 3.2.3 Correções de Força e Stress

De acordo com o método de correção semi-empírica escolhido, é necessário realizar, além de correções nas energias, correções de força e stress. De modo geral, sabemos que a força pode ser calculada utilizando o teorema de Hellmann-Feynman (Apêndice E). É direto mostrar que a correção na força devido a vdW, no átomo  $i$  devido ao átomo  $j$ , é da forma,

$$\mathbf{F}_{ij}^{vdW} = -6f_{ij}C_6^{ij} \frac{(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}{R^8}. \quad (3.4)$$

O stress é uma força generalizada para o qual a idéia do teorema de Hellmann-Feynman pode ser aplicada. O ponto chave é que, para um sistema em equilíbrio, o tensor de stress  $\sigma_{\alpha\beta}$  é menos a derivada da energia com relação a tensão (strain)  $\epsilon_{\alpha\beta}$  por unidade de volume

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}, \quad (3.5)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são índices cartesianos, e onde o strain é definido [24] como um redimensionamento do espaço,  $\mathbf{r} \rightarrow (\delta_{\alpha\beta} + \epsilon_{\alpha\beta})\mathbf{r}_\beta$ , e  $\mathbf{r}$  é qualquer vetor no espaço incluindo posições das partículas e vetores de translação. O efeito é transformar a função de onda por um fator de escala para cada coordenada da partícula. Como a função de onda também depende das posições nucleares, então estas também devem ser escaladas.

No caso das interações de vdW, onde temos forças do tipo central de dois corpos, o stress é dado por [24]:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{vdW} = -\frac{1}{2\Omega} \sum_{k \neq k'} \frac{d}{d\mathbf{R}_k} \epsilon_{kk'}^{vdW} \left( \frac{d\mathbf{R}_k}{d\epsilon_{\alpha\beta}} \right) = \frac{1}{2\Omega} \sum_{k \neq k'} \mathbf{F}_{kk',\alpha}^{vdW} \mathbf{R}_{k,\beta}, \quad (3.6)$$

que pode ser escrito de maneira simétrica como:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{vdW} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{k \neq k'} \frac{(\mathbf{R}_{kk'})_\alpha (\mathbf{R}_{kk'})_\beta}{R_{kk'}} \left( \frac{d\epsilon_{kk'}^{vdW}}{dR_{kk'}} \right), \quad (3.7)$$

onde a soma sobre  $k$  e  $k'$  é sobre todas as partículas consideradas, e  $\Omega$  é o volume da célula unitária. É importante notar que  $\mathbf{F}_{kk',\alpha}$  é a contribuição para força na partícula  $k$  devido a partícula  $k'$ ; e não é a força total  $\mathbf{F}_{k,\alpha}$  na partícula  $k$ , que se anula no equilíbrio. Dessa forma corrigimos a força e o stress, devido as interações de vdW, usando as equações (3.4) e (3.7) respectivamente.

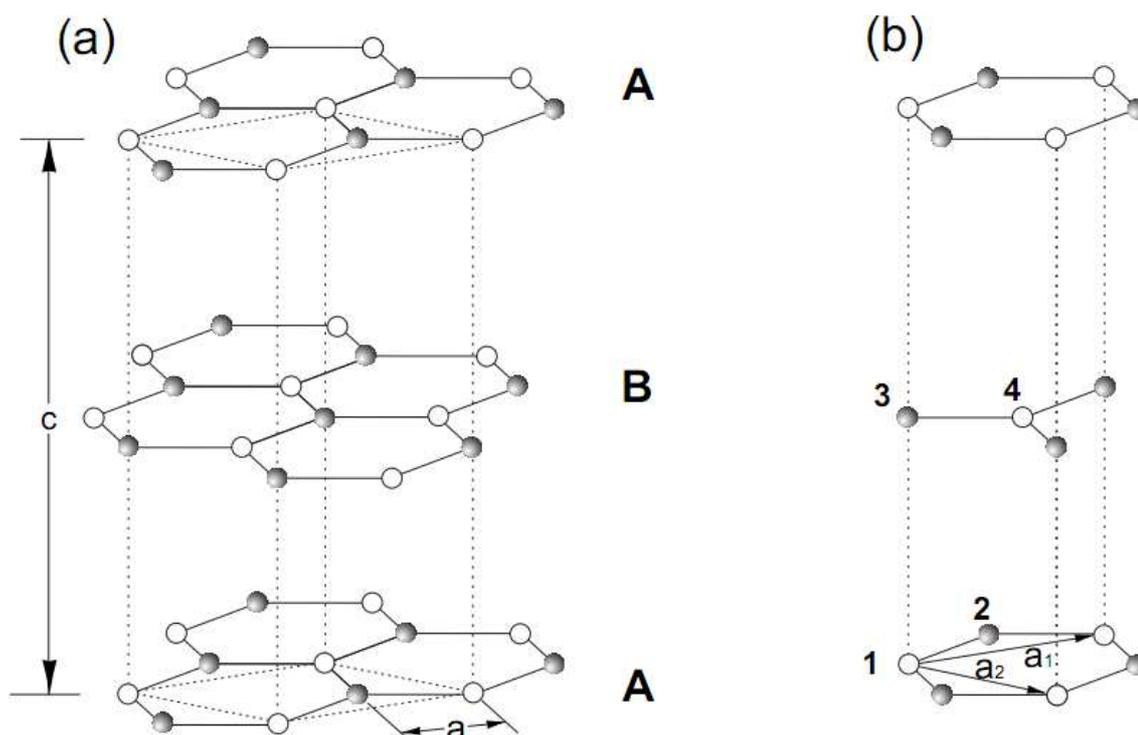
### 3.3 Propriedades Estruturais e Energéticas do Grafite

Sem dúvida a descrição correta das interações de vdW nos métodos *ab initio* tem uma variedade de aplicações em vários tipos de sistemas. Entre esses, sistemas compostos por superposições de camadas, como o grafite, são uns dos mais estudados através de correções semi-empíricas, já que é claro que a interação entre as camadas é do tipo de longo alcance, e as propriedades do material, como espaçamento entre camadas e energia de coesão, são importantes parâmetros de teste de tal tipo de abordagem.

A rede cristalina do grafite consiste de um empilhamento ordenado de camadas de grafeno nos quais os átomos de carbono formam hexágonos abertos. Cada átomo de carbono é ligado por três primeiros vizinhos no grafeno através de orbitais hibridizados  $sp^2$  ( $2s - 2p_x - p_y$ ). Isso resulta numa forte ligação covalente  $\sigma$  com a distância interatômica de  $1.41 \text{ \AA}$ . A sobreposição de orbitais não hibridizados  $2p_z$  de cada átomo leva a formação das ligações  $\pi$ . A ordem de empilhamento do grafeno, como observado no grafite natural, apresenta dois possíveis casos: uma estrutura hexagonal e uma romboédrica.

No grafite hexagonal, os planos são empilhados de maneira *ABAB* (Fig. 3.1(a)), a célula unitária tem quatro átomos de carbono (marcados na Fig. 3.1(b)). O ordenamento das folhas no grafite romboédrico tem uma sequência *ABC*. Os tipos de empilhamento no grafite são devido às fracas interações entre as camadas, derivadas a partir dos orbitais não hibridizados  $2p_z$ . A distância entre duas camadas é de  $3.35 \text{ \AA}$ . As interações entre elas é largamente dominada pelas interações de vdW de longo alcance que têm origem no movimento correlacionado dos elétrons nos diferentes planos. Por causa dos dois tipos fundamentais de interação no grafite, isto é, covalente e de vdW ao longo de diferentes direções no cristal, a estrutura da rede do grafite é extremamente anisotrópica [10].

A energia de coesão de um sólido é comumente referida como a energia necessária para separá-lo nos seus constituintes (átomos ou moléculas) [51]. No grafite, a descrição da energia coesiva envolve fundamentalmente dois diferentes tipos de interações: fortes ligações covalentes localizadas na folha de grafeno e as interações de vdW entre as camadas. Por isso, para uma boa descrição da energia de coesão do grafite, é importante uma boa descrição da energia de coesão entre as camadas deste.



**Figura 3.1** (a) Estrutura Cristalina do grafite Hexagonal. Um empilhamento do tipo *ABAB* nesse caso é devido a interação interplanar entre os elétrons  $\pi$  nos planos adjacentes. A célula unitária está indicada pelas linhas pontilhadas (b) Célula unitária com quatro átomos diferentes marcados

**Tabela 3.1** Resumo das energias de coesão entre camadas no grafite ( $E_c$ ) obtidas por vários métodos teóricos e experimentais (em unidades de meV/átomo)

$E_c$	Método	Referência
Teórico		
3	DFT GGA	[23, Ortmann <i>et al.</i> (2006)]
8	DFT LDA	[52, Charlier <i>et al.</i> (1994)]
9	DFT GGA	[20, Hasegawa e Nishidate (2004)]
27	DFT LDA	[20, Hasegawa e Nishidate (2004)]
24	DFT não local	[53, Rydberg <i>et al.</i> (2003)]
60.4	Semi-empírico (GGA/LDA + vdW)	[21, Hasegawa <i>et al.</i> (2007)]
83.5	Semi-empírico (GGA+vdW)	[23, Ortmann <i>et al.</i> (2006)]
200	Semi-empírico	[54, Girifalco e Lad (1956)]
Experimental		
35	Colapso de nanotubos	[55, Benedict <i>et al.</i> (1998)]
43	Calor de umedecimento	[54, Girifalco e Lad (1956)]
52	Deposição térmica	[10, 56, Zacharia (2004)]

Resultados da determinação experimental da energia de coesão entre as camadas são muito raros na literatura, já que existe uma grande dificuldade de extrair tal grandeza dos experimentos. Existem algumas tentativas de medida de tal energia e os resultados estão na faixa de 35 – 52 meV/átomo [10, 21]. Alguns dos experimentos envolvem a análise microscópica de nanotubos de carbono colapsados ( $35_{-10}^{+15}$  meV/átomo) e deposição térmica de hidrocarbonetos poliaromáticos a partir da superfície do grafite ( $52 \pm 5$  meV/átomo). Todos os experimentos são indiretos e os resultados muito diferentes implicam em uma incerteza muito maior nesses valores obtidos. No caso de tratamento teórico da energia de coesão entre camadas no grafite, utilizando métodos *ab initio* e/ou semi-empíricos, os resultados cobrem uma extensa faixa, de 3 meV/átomo até 200 meV/átomo, como pode ser notado na Tabela 3.1.

## 3.4 Resultados e Discussões

### 3.4.1 Implementação da Correção no Programa SIESTA

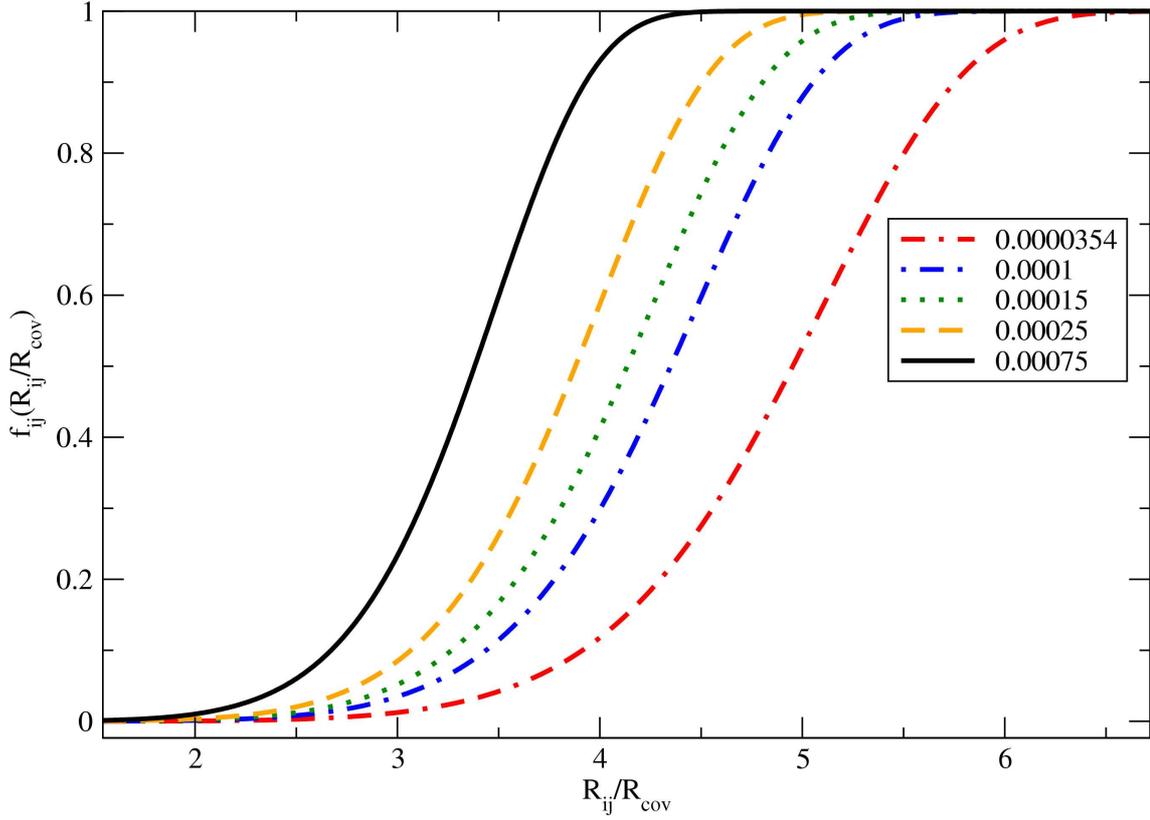
Para implementar a correção semi-empírica da interação de vdW nós utilizamos a linguagem de programação Fortran. O primeiro passo para construir uma sobrotina no SIESTA deve ser entender as variáveis envolvidas na sua implementação. É necessário estabelecer também quais as variáveis oriundas do SIESTA serão importantes para construir a subrotina. Em nossa implementação seis grandezas são de primordial interesse: a matriz dos vetores de rede ( $cell(i, j)$ ), o volume da célula unitária ( $\Omega$ ), o número de átomos ( $na$ ), o número de espécies ( $ns$ ), os índices de cada espécie ( $isa(na)$ ), e a matriz das coordenadas atômicas ( $xa(3, na)$ ). Além dessas, que serão variáveis de entrada na nossa subrotina, temos que ter acesso às grandezas que serão alteradas: a energia total do sistema ( $E$ ), a matriz de força ( $fa(3, na)$ ), e a matriz de stress ( $stress(3, 3)$ ).

Definidas as variáveis importantes oriundas do SIESTA, devemos agora determinar as variáveis internas da subrotina. Para isso, primeiramente, vamos definir a função de corte que utilizaremos. Para eliminar o singularidade de  $R^{-6}$  quando  $R \rightarrow 0$  utilizamos a função de corte de Ortmann *et al.* [23]:

$$f_{ij}(R_{ij}) = \left\{ 1 - \exp \left( -\lambda \left( \frac{R_{ij}}{R_{cov}} \right)^8 \right) \right\} \quad (3.8)$$

onde  $R_{cov}$  é a soma dos raios covalentes dos átomos em questão. A constante  $\lambda$  é determinada pela condição de reprodução de resultados experimentais conhecidos. A principal condição imposta é que a constante  $c$  do grafite seja reproduzida. A Figura 3.2 mostra a função de corte de Ortmann para vários valores de  $\lambda$  utilizando o raio covalente do carbono.

Dessa forma, devemos possuir uma matriz de entrada que armazene os raios covalentes de cada tipo de átomo presentes no sistema e também a constante de corte  $\lambda$ . Além disso,



**Figura 3.2** Função de corte (3.10) para vários valores de  $\lambda$  com o raio covalente do carbono

devemos armazenar como entrada as constantes  $C_6^{ij}$  de cada par de átomos. O que deve ser feito em seguida é determinar as imagens da célula unitária do sistema (para o caso de sistemas periódicos) para que a interação possa ser calculada. Implementamos um modo de replicar qualquer tipo de célula unitária, tendo com entrada os vetores de translação e as posições iniciais dos átomos dados no SIESTA. Nesse passo definimos um raio de corte superior (escolhido como 10 Å) a partir do qual assumimos que a interação de vdW já não é relevante. As interações de vdW são calculadas entre todos os átomos da célula unitária e entre estes e os átomos da replicação.

Feito isso, corrigimos a energia total de Kohn-Sham, adicionando a energia de cada par de átomos  $i, j$  localizados em  $\mathbf{R}_i$  e  $\mathbf{R}_j$  e separados por  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ :

$$\varepsilon_{ij}^{vdW} = -f_{ij}(R_{ij}) \cdot \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6}. \quad (3.9)$$

As constantes  $C_6^{ij}$  são obtidas através da fórmula de London:

$$C_6^{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{I_i I_j}{I_i + I_j}, \quad (3.10)$$

onde  $I_i$  é o potencial de ionização e  $\alpha_i$  a polarizabilidade do átomo em  $\mathbf{R}_i$ . Para calcular a contribuição de força devido a vdW, adicionamos à força resultante a soma da interação de um

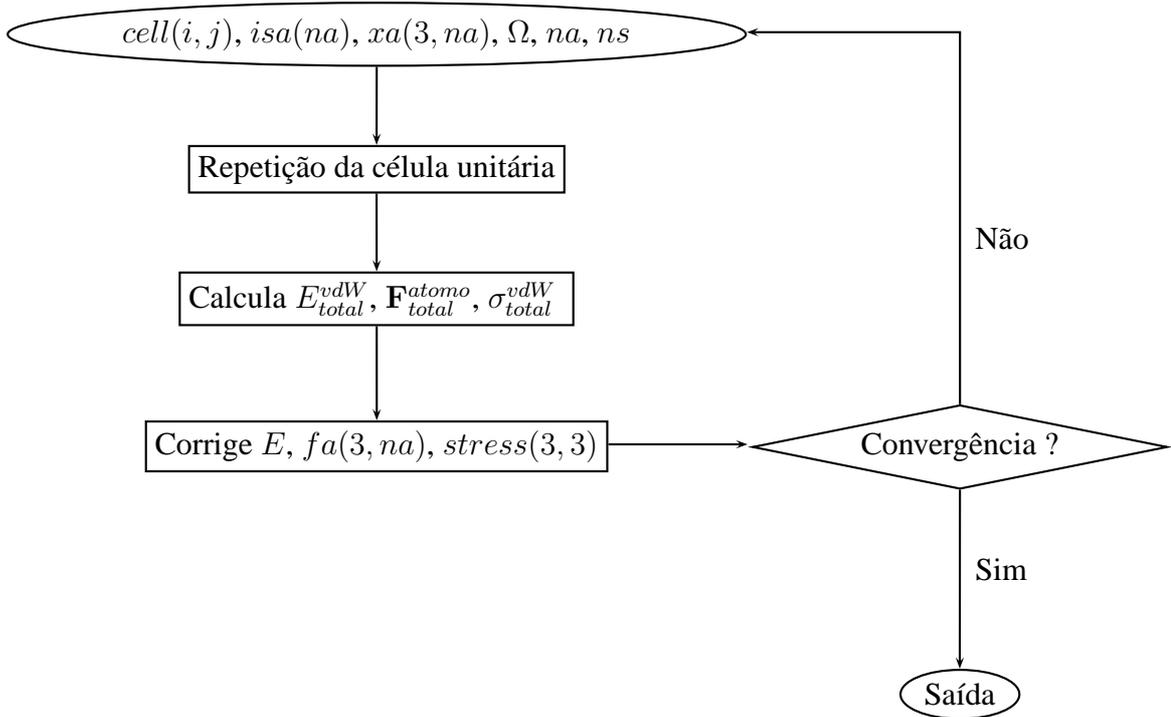
átomo com todos os outros. Isso foi feito utilizando

$$\mathbf{F}_{ij}^{vdW} = -6f_{ij}C_6^{ij} \left( \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{R^8} \right), \quad (3.11)$$

que dá a força no átomo  $i$  devido a interação com o átomo  $j$ . A resultante da força de vdW em cada direção é portanto a soma de (3.11) sobre  $j$  para cada átomo  $i$ . O stress é calculado utilizando a relação para duas partículas interagindo através de forças centrais [24],

$$\sigma_{\alpha\beta}^{vdW} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{k \neq k'} \frac{(\mathbf{R}_{kk'})_{\alpha}(\mathbf{R}_{kk'})_{\beta}}{R_{kk'}} \left( \frac{d\varepsilon_{kk'}^{vdW}}{dR_{kk'}} \right), \quad (3.12)$$

onde  $\Omega$  é o volume da célula unitária. A importância de corrigir o stress no programa SIESTA é devido ao fato que o stress está diretamente relacionado com os vetores de rede do sistema. Se o critério de força do SIESTA não é obtido, então a subrotina atualiza as variáveis de entrada oriundas do SIESTA e refaz todo o cálculo.



**Figura 3.3** Ciclo no cálculo das interações de vdW dentro do programa SIESTA.

Esses passos definem basicamente o que deve ser feito para implementar a correção semi-empírica de vdW no programa SIESTA. Um resumo é mostrado no diagrama de blocos na Fig. 3.3. No Apêndice F, uma cópia do código é mostrada. No arquivo de entrada do SIESTA (.fdf), as seguintes linhas devem ser adicionadas para levar em conta a correção:

```

CalcvdWSemiempirico True
%block RaiovdWAtomos          #Raio de vdW para os atomos
1 0.77                        #especie atomica, raio covalente
2 0.37
%endblock RaiovdWAtomos
%block ConstantevdWC6         #Constante C6ij de vdW para os atomos
1 1 26.159929                 #especie atomica i, especie atomica j, C6ij
1 2 10.843136
2 2 4.534531
%endblock ConstantevdWC6

```

**Figura 3.4** Linhas adicionadas ao fdf do SIESTA para levar em conta a correção de vdW. O exemplo dado é para um sistema contendo átomos de carbono (índice 1) e de hidrogênio (índice 2).

### 3.4.2 Determinação da Constante de Corte

Para determinar a constante  $\lambda$  da função de corte, procedemos como segue. Para um dado valor de  $\lambda$  em (3.10), realizamos cálculos para determinar a curva de energia de coesão entre camadas (CECC) para o grafite, utilizando o programa SIESTA com a implementação da correção semi-empírica (vdW-SE). Isso foi feito mantendo a constante de rede  $c$  fixa nos cálculos, o que é equivalente no SIESTA a zerar as componentes  $iz$  ( $i=x,y,z$ ) da matriz de stress. Dessa forma, realizamos vários cálculos variando o valor de  $c$  entre 5 e 8.9 Å e calculamos a energia de coesão para cada distância.

Para realizar os cálculos, geramos para o carbono os pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins, na forma fatorada de Kleinmann-Bylander e utilizamos um conjunto de bases DZP. Optamos por realizar correções apenas utilizando a aproximação GGA para o funcional de troca e correlação, já que em sistemas com grandes variações da densidade eletrônica, o GGA é, em geral, o funcional mais adequado. Todas as geometrias foram completamente relaxadas, de modo que a maior componente do vetor de força em qualquer átomo fosse menor que 0.01 eV/Å. Além disso, o critério de convergência na matriz densidade em todos os cálculos neste trabalho é de  $10^{-4}$ . O grid no espaço real é equivalente a uma onda plana de energia de corte de 350Ry (MeshCutoff). Em todos os cálculos usamos um k-grid de 20 Å (Kgrid\_cutoff) para integrar a zona de Brillouin.

A energia de coesão entre camadas do grafite, ou energia de exfoliação, é dada por:

$$E_{coesao} = E_{grafite}(c) - E_{grafite}(c \rightarrow \infty), \quad (3.13)$$

no qual para cada valor de  $c$  o cálculo da energia do grafite é subtraído da energia para as camadas muito distantes uma da outra, quando não existe interação entre as camadas. Na equação (3.13),  $E_{grafite}(c)$  representa a energia total utilizando a célula unitária representada na Fig. 3.1(b).

Para realizar os cálculos, utilizamos uma constante  $C_6^{ij} = 26.16 \text{ eV} \cdot \text{Å}^6$  para os átomos de carbono. Esse valor foi obtido da equação (3.10). O valor do potencial de ionização utilizado

foi  $I = 11.2603 \text{ eV}$  e a polarizabilidade  $\alpha = 1.76 \text{ \AA}^3$  [49]. O raio covalente do carbono é  $0.77 \text{ \AA}$ .

Para determinar a constante de corte  $\lambda$ , fizemos várias CECC para valores diferentes de  $\lambda$ . A Figura 3.5 mostra como varia a energia de coesão quando variamos o valor da constante de rede  $c$  para cada valor de  $\lambda$ . A Tabela 3.2 mostra os valores dos mínimos de cada curva dessa figura obtidos através de um ajuste utilizando a equação de Murnaghan [57]. Na Figura 3.5 é possível concluir que a medida que a constante de corte aumenta, o valor para  $c_{min}$  diminui, indicando um comportamento aproximadamente linear. A constante de corte ideal será quando o resultado experimental para  $c$  for reproduzido, e, além disso, deve-se ter uma concavidade tal que forneça um bom valor para a compressibilidade volumétrica.

Calculamos para cada valor de  $\lambda$  o módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) utilizando a equação de estado de Murnaghan:

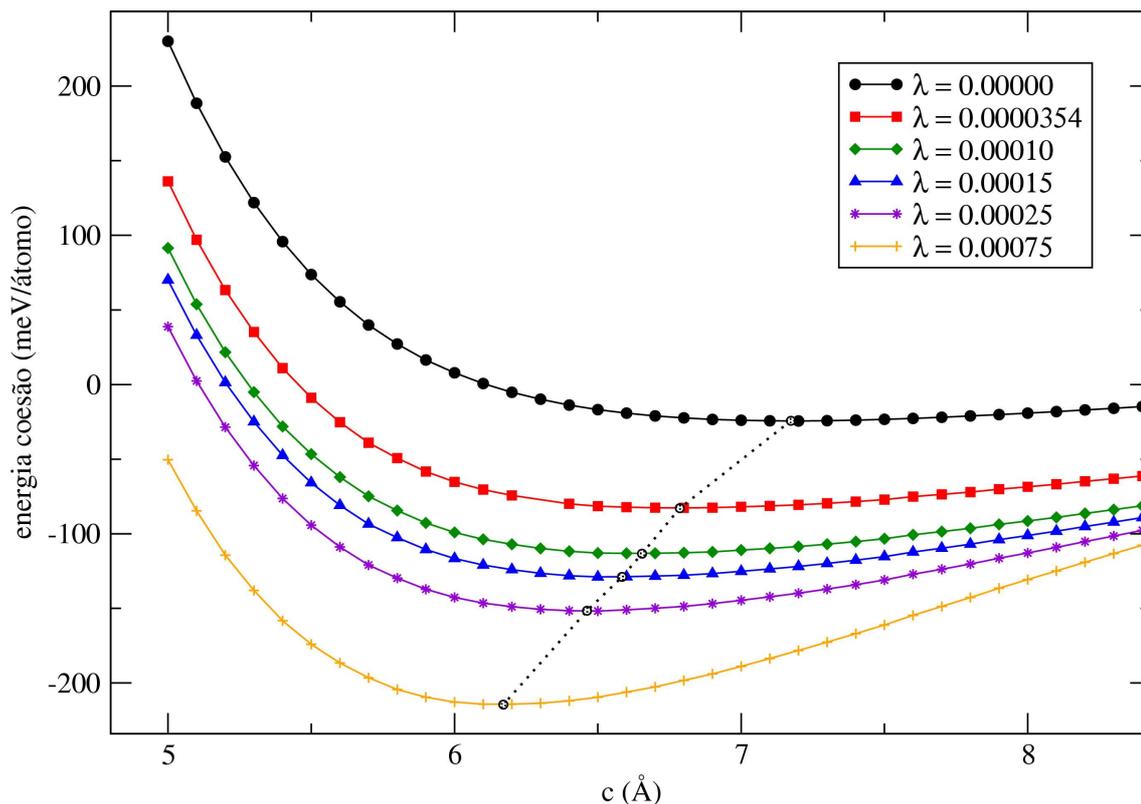
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{V_0/V^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) + \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad (3.14)$$

onde  $B_0$  é o módulo da compressibilidade volumétrica a pressão zero,  $B'_0$  é a derivada em relação a pressão para temperatura constante,  $V_0$  é o volume a pressão zero e  $V$  é o volume obtido para a célula unitária para cada valor de  $c$ .

O bulk modulus dá a medida do valor de energia necessária para produzir uma dada deformação de volume. Em nossos cálculos, o valor de  $B_0$  foi obtido a partir da mudança de energia em resposta a uma compressão uniaxial, ou seja, a mudança de volume é inteiramente devido a compressão ao longo do eixo- $c$ . Dessa forma, temos um modo simples e preciso de avaliar  $B_0$ , pois isso requer apenas um conjunto de dados de energia-volume, e o erro associado é pequeno desde que o *strain* no plano do grafeno também o seja [6].

Obtido o conjunto de dados volume-energia na simulação, utilizamos a implementação de Postnikov [58] para ajustar a equação de Murnaghan. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 3.2. Dos resultados mostrados na tabela, é possível concluir que o melhor valor para constante de corte é  $\lambda_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ . Isso porque é o que leva a melhor concordância com os valores experimentais  $c_{min} = 6.70 \text{ \AA}$ , o bulk modulus na faixa  $(33.8 - 41) \text{ GPa}$  e o volume de equilíbrio  $V_0 = 35.19 \text{ \AA}^3$ .

Temos também os resultados utilizando o LDA, o GGA, que corresponde a uma constante de corte nula, e o cálculo realizado com um funcional não local (vdW-DF), que inclui vdW por primeiros princípios e que será estudado no Capítulo 4. Os resultados para LDA mostram que a constante  $c$  é subestimada em relação ao resultado experimental, e isso também acontece com o volume de equilíbrio  $V_0$ . A energia de exfoliação é maior, e também o bulk modulus. O GGA não mostra nenhum resultado de um cristal estável para o grafite. Esse resultado já era esperado, como discutido anteriormente. A inclusão da correção de vdW no GGA torna o cristal estável.



**Figura 3.5** Variação da energia de coesão entre camadas com a constante de rede  $c$  do grafite para vários valores de  $\lambda$ . A linha tracejada indica os mínimos das curvas determinados por um ajuste com a equação de Murnaghan

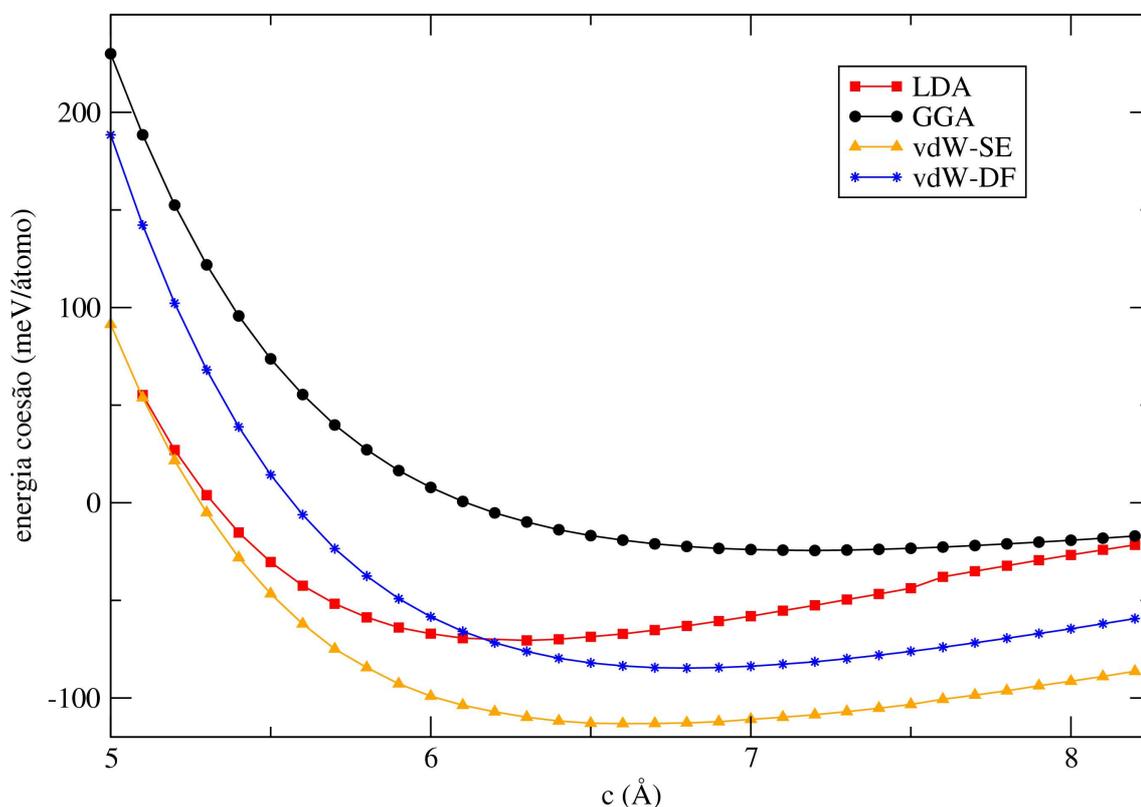
**Tabela 3.2** Valores para a energia de coesão entre camadas do grafite ( $E_c$ ) em meV/átomo; o valor mínimo de  $c$ , em cada curva, em  $\text{Å}$ ; o bulk modulus,  $B_0$ , em GPa; e o volume em  $\text{Å}^3$ , para cada valor de  $\lambda$ . Abaixo os resultados para os cálculos feitos com LDA, vdW-DF, e os resultados experimentais.

$\lambda$	$c_{min}$	$E_c$	$B_0$	$V_0$
$7.50 \cdot 10^{-4}$	6.17	214.5	80.2	32.5
$2.50 \cdot 10^{-4}$	6.46	151.6	47.7	34.3
$1.50 \cdot 10^{-4}$	6.58	129.0	38.5	35.1
$1.00 \cdot 10^{-4}$	6.65	113.3	33.6	35.5
$3.54 \cdot 10^{-5}$	6.79	82.88	26.8	36.3
0.00 - GGA	7.17	24.3	19.0	38.6
LDA	6.27	70.3	54.3	33.1
vdW-DF	6.80	84.7	39.2	36.7
Experimental	$6.70^a$	$35-52^b$	$33.8-41^a$	$35.19^a$

<sup>a</sup>Referência [6] <sup>b</sup>ver Tabela 3.1

Para a constante de corte  $\lambda_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ , os valores para a constante de rede  $c = 6.65 \text{ Å}$ , volume de equilíbrio  $V_0 = 35.5 \text{ Å}^3$  e o bulk modulus  $B_0 = 33.6 \text{ GPa}$  apresentam resultados próximos dos

valores experimentais. A energia de coesão de 129.0 meV/átomo mostra uma superestimação em relação aos valores experimentais conhecidos. Isso provavelmente tem origem na escolha da fórmula de London para os coeficientes de vdW [21, 23]. Por outro lado, o funcional vdW-DF, reproduz a constante  $c$  experimental (dentro de 0.1 Å), porém superestima a energia de coesão. Portanto, os valores para vdW-SE e vdW-DF apresentam resultados estruturais de alta qualidade em relação aos resultados com os funcionais LDA e GGA, mas apresentam superestimação em valores energéticos. A Figura 3.6 mostra a curva de energia de coesão comparando os funcionais utilizados LDA, GGA, vdW-DF e vdW-SE para  $\lambda_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ . Fica clara a sensibilidade dos resultados obtidos para a estrutura do grafite com a escolha do funcional utilizado. Existe uma ligeira diferença no comportamento da curva quando se leva em conta as interações de vdW. A curva utilizando GGA vai a zero antes de passar por um mínimo, o LDA apresenta uma curvatura mais acentuada que os outros funcionais.



**Figura 3.6** Variação da energia de coesão entre camadas com a constante de rede  $c$  do grafite para os diversos tipos de funcionais de troca e correlação, GGA, LDA, vdW-DF e vdW-SE com  $\lambda_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ .

Determinamos assim, a constante de corte ótima para correções de vdW, com o método semi-empírico utilizando o programa SIESTA. A seguir algumas aplicações são realizadas para testar a validade da implementação.

### 3.4.3 Aplicações

Como forma de avaliar o método semi-empírico implementado, realizamos duas aplicações para estudo de sistemas que necessitam de uma boa descrição das interações de vdW, uma do tipo de superposição de camadas e outro de interações entre moléculas: o nitreto de boro hexagonal (grafite-BN) e interações entre pares de moléculas de benzeno. Nesse caso, temos quatro tipos de átomos. A tabela 3.3 mostra os dados para o cálculo das constantes  $C_6^{ij}$ . O raio covalente do átomo de boro (B) é 0.82 Å, o de nitrogênio (N) 0.75 Å e o do hidrogênio (H) 0.37 Å.

**Tabela 3.3** Valores da polarizabilidade em Å<sup>3</sup>, potenciais de ionização em eV e constantes  $C_6^{ij}$  em eV·Å<sup>6</sup>, para os átomos usados nos cálculos das aplicações

átomo i	átomo j	$\alpha_i^a$	$\alpha_j^a$	$I_i^a$	$I_j^a$	$C_6^{ij}$
B	B	3.03	3.03	8.2980	8.2980	57.137538
B	N	3.03	1.10	8.2980	14.5341	26.408499
N	N	1.10	1.10	14.5341	14.5341	13.189732
C	C	1.76	1.76	11.2603	11.2603	26.159929
C	H	1.76	0.6668	11.2603	13.5984	10.843136
H	H	0.6668	0.6668	13.5984	13.5984	4.534531

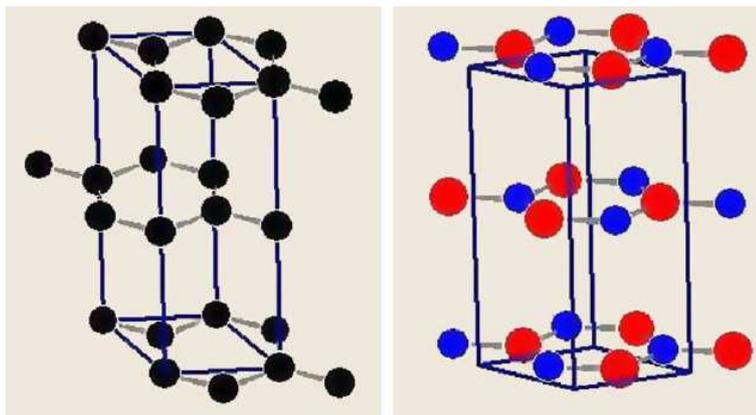
<sup>a</sup>Referência [49]

#### Grafite-BN

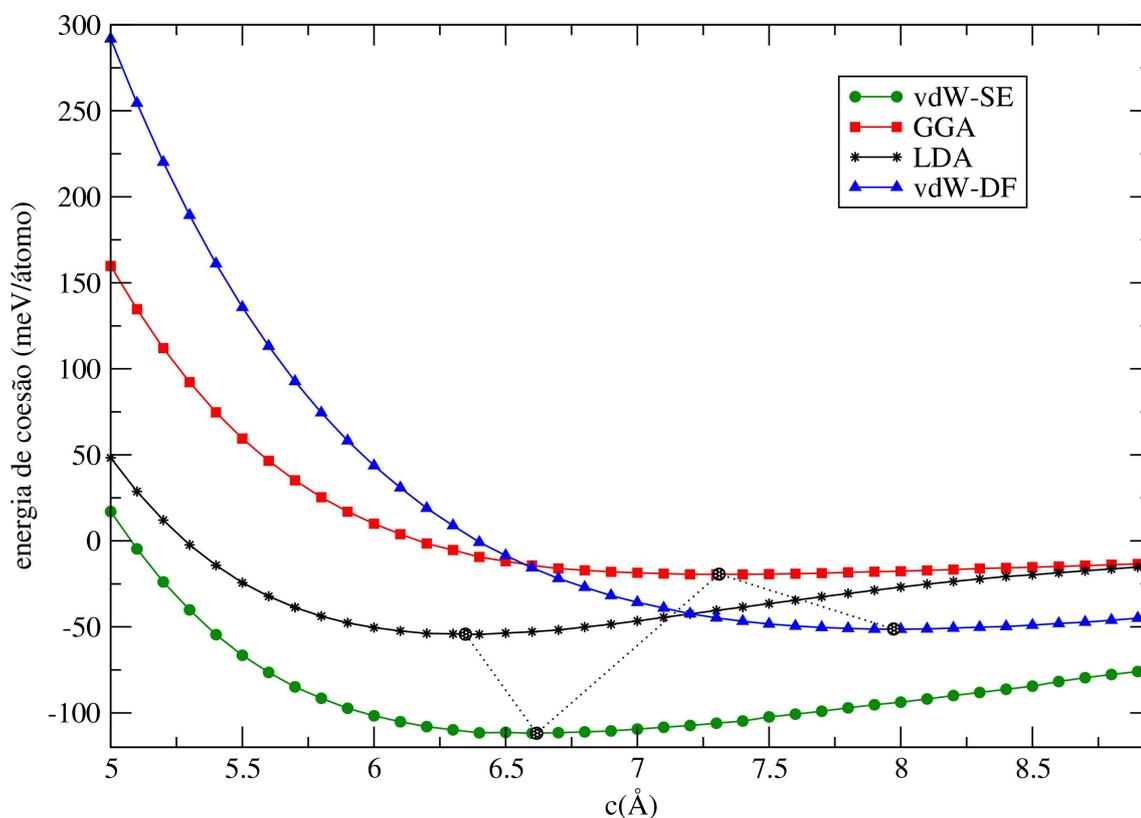
A forma hexagonal do grafite e do grafite-BN são ilustradas na Figura 3.7. As duas estruturas apresentam ligeiras diferenças. Enquanto o grafite apresenta um empilhamento ao longo do eixo-*c* do tipo *ABAB*, o grafite-BN apresenta um empilhamento do tipo *AaAa*, ou seja, no grafite apenas metade dos átomos de carbono estão diretamente acima ou abaixo dos átomos de carbono na camada adjacente, enquanto o grafite-BN tem uma sequência de empilhamento na qual os átomos de nitrogênio estão diretamente acima e abaixo dos átomos de boro nas camadas adjacentes.

Apesar da ligeira diferença entre os dois tipos de estrutura, as características estruturais como distância entre átomos no plano e distância entre camadas são muito similares. A distância experimental entre as camadas é de 6.66 Å, com um volume de célula unitária de 36.168 Å<sup>3</sup>, de acordo com a referência [6]. O bulk modulus dá 36.7GPa. Não encontramos referências para energia de coesão entre camadas.

A Figura 3.8 mostra o comportamento da energia de coesão entre as camadas do grafite-BN quando a constante de rede *c* é variada para os diversos tipos de funcionais de troca e correla-



**Figura 3.7** Estrutura cristalina do grafite na esquerda e do grafite-BN na direita [6].



**Figura 3.8** Variação da energia de coesão entre camadas com a constante  $c$  do grafite-BN para os diversos tipos de funcionais de troca e correlação.

ção. A linha tracejada indica os mínimos de cada curva. Novamente, existe uma vantagem em corrigir os resultados de GGA para levar em conta as interações de vdW, como pode ser visto no gráfico.

Os resultados para as propriedades estruturais e energéticas do sistema estão resumidos na Tabela 3.4. Temos que a aproximação GGA superestima a constante  $c$  em quase 10% em relação ao experimento, enquanto o LDA subestima com quase 5%. O erro utilizando o método

vdW-SE é menor que 0.7%, o que implica que uma significativa melhora na qualidade da descrição das propriedades estruturais é obtida. O cálculo para o bulk modulus utilizando o GGA apresenta um erro percentual em relação ao experimento de cerca de 80%, que é reduzido para menos de 28% quando utilizamos o método vdW-SE. No caso do LDA, o erro é de cerca de 4%. Comparando a energia de coesão calculada com o método vdW-SE com os resultados de Ortmann *et al.* utilizando o mesmo método, nossos cálculos a superestimam em cerca 16 meV/átomo.

Nossos cálculos para as propriedades do grafite-BN utilizando o funcional vdW-DF podem também ser comparados com o resultado da referência [53] utilizando o mesmo funcional. Nossos resultados mostram valores mais elevados para todas as grandezas calculadas. Em relação aos valores experimentais de referência temos um erro de quase 20% para o valor de  $c$ , mas chega a quase 50% no bulk modulus.

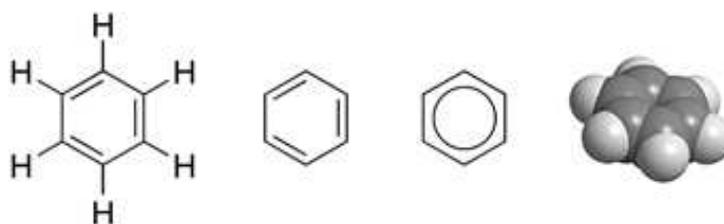
**Tabela 3.4** Valores para a energia de coesão entre camadas do grafite-BN  $E_c$  em meV/átomo, o valor mínimo de  $c$  em Å, o bulk modulus  $B_0$  em GPa, e o volume  $V_0$  em Å<sup>3</sup> para cada funcional.

Método	$c_{min}$	$E_c$	$B_0$	$V_0$
GGA	7.31	19.4	10	40.1
LDA	6.35	54.2	38.2	34.1
vdW-SE	6.62	111.8	26.8	35.9
GGA+vdW <sup>b</sup>	6.55	95.5		
vdW-DF	7.97	51.3	19.1	44.6
vdW-DF <sup>c</sup>	7.26	26	11	
Experimental	6.66 <sup>a</sup>		36.7 <sup>a</sup>	36.168 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Referência [6]   <sup>b</sup>Referência [23]   <sup>c</sup>Referência [53]

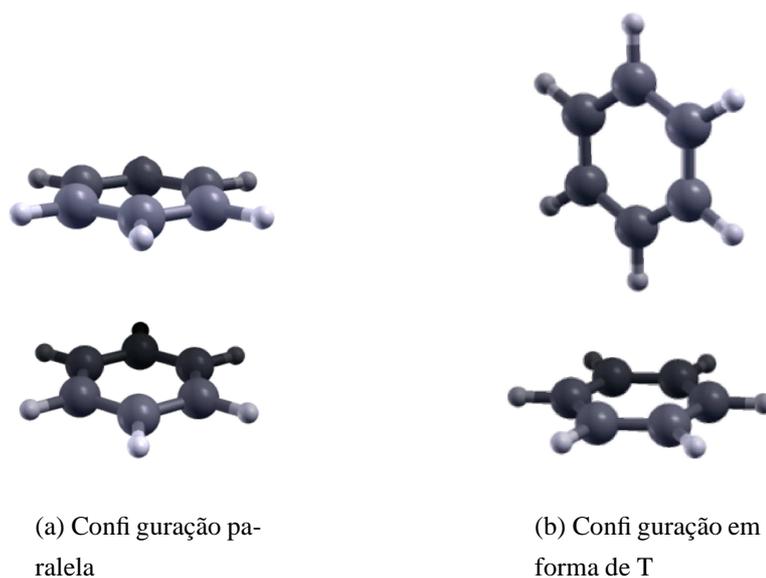
#### Par de Benzeno

O benzeno é um hidrocarboneto classificado como aromático. Foi descoberto por Michael Faraday em 1825, e sua fórmula molecular é  $C_6H_6$ . A fórmula estrutural do benzeno está ilustrada na Figura 3.9. As interações entre os anéis aromáticos são fundamentais na descrição da estrutura de moléculas biológicas, como proteínas e DNA. Por isso existe um enorme interesse de reproduzir com precisão tais interações. Recentemente, moléculas de benzeno foram investigadas utilizando o mesmo esquema de correção semi-empírica implementada aqui [23], além de uma teoria do funcional da densidade com correções de longo alcance com o funcional de Andersson-Langreth-Lundqvist (LC-DFT+ALL) [59]. Por isso, aplicamos nosso esquema semi-empírico para estudar a interação entre moléculas de benzeno, como forma de avaliar a precisão da nossa implementação.



**Figura 3.9** Fórmula estrutural do benzeno. O benzeno é formado por apenas doze átomos, seis carbonos e seis hidrogênios.

Existem três configurações básicas que são estudadas entre os pares de benzeno: a paralela (benzeno-P), a em forma de T (benzeno-T) e a paralela deslocada. A Figura 3.10 ilustra as duas configurações estudadas nesta seção. Primeiramente calculamos a curva de energia de interação como função da distância entre os centros de massa com o funcional GGA e com o método vdW-SE, e então comparamos nossos resultados com as referências citadas anteriormente. Para gerar os pontos da curva fixamos a distância entre as moléculas e deixamos o sistema relaxar. Todos os cálculos foram realizados utilizando base DZP e um *meshcutoff* de 200Ry. O critério de convergência na força é de 0.025 eV/Å. A energia de interação entre as



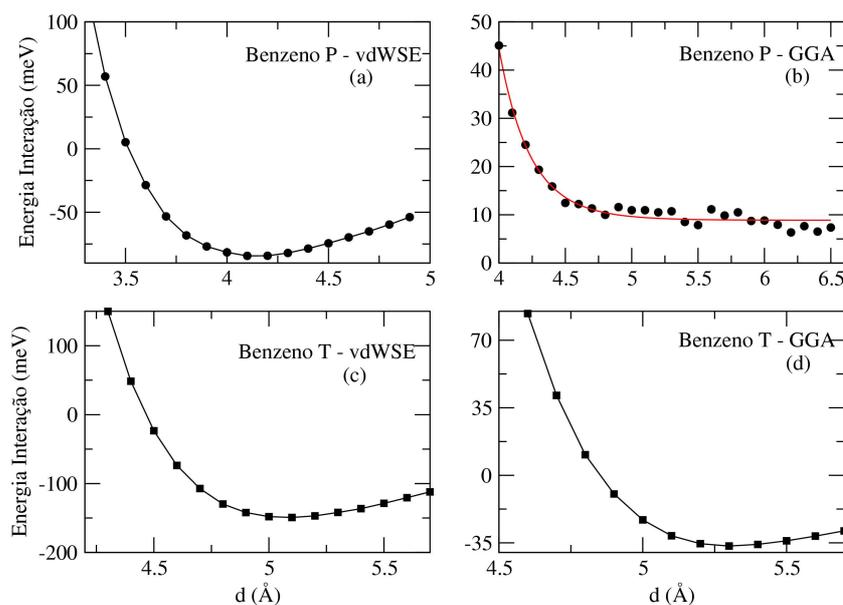
**Figura 3.10** Duas das configurações de interação entre um par de benzeno estudadas.

moléculas de benzeno é dada por:

$$E_{int} = E_{total} [(C_6H_6)_1 + (C_6H_6)_2] - E_{total} [(C_6H_6)_1^{fantasma} + (C_6H_6)_2] - E_{total} [(C_6H_6)_1 + (C_6H_6)_2^{fantasma}], \quad (3.15)$$

onde a molécula “fantasma” corresponde a funções de base adicionais centradas nas posições atômicas da molécula de benzeno.

A Figura 3.11 ilustra as curvas de energia de interação para os pares de benzeno-P e benzeno-T, empregando o GGA e o vdW-SE. Como pode ser visto na Figura, temos, obviamente, uma energia de interação diferente nos casos comparados entre GGA e vdW-SE. A Figura 3.11(a) mostra a correção de vdW sobre o cálculo da Figura 3.11(b) (analogamente para as Figuras 3.11 (c) e (d)). No caso do benzeno-P, o resultado dado por GGA (Fig. 3.11(b)) está longe de ser adequado. Acima de 4.5 Å, os resultados apresentam oscilações numéricas e não é possível estabelecer um mínimo. No caso da configuração benzeno-T, a curva apresenta uma certa um



**Figura 3.11** Energia de interação entre as moléculas de benzeno para as duas configurações estudadas, utilizando o funcional GGA e o método vdW-SE.

mínimo a uma distância de 5.3 Å com uma energia de interação de aproximadamente 36.5 meV. Tal diferença entre os dois resultados GGA se deve ao fato do benzeno-T apresentar uma distância média  $C - C$  intermolecular mais baixa, o que resulta numa interação mais forte. Quando utilizamos a correção com vdW-SE, os dois sistemas apresentam ligação e o benzeno-T apresenta uma energia de interação maior que o benzeno-P, o que indica que essa configuração é energeticamente favorável em relação a outra [23]. Essa tendência também pode ser concluída a partir dos cálculos com GGA apenas, já que apenas para benzeno-T alguma energia de ligação é obtida. Um resumo das distâncias intermoleculares e da energia de ligação são dadas na Tabela 3.5. Nela, observa-se que nossos resultados estão aproximadamente de acordo com uma descrição de correção de longo alcance (LC-DFT+ALL) de Sato *et al.* [59], com uma diferença relativa de menos de 6% e 2% para a distância de equilíbrio, e menos de 9% e 7% para energia de ligação, para as configurações benzeno-P e benzeno-T, respectivamente. Nos cálculos semi-empíricos de Ortmann *et al.*, a energia é muito superestimada, com uma maior qualidade das propriedades estruturais.

**Tabela 3.5** Distâncias de equilíbrio (em Å) calculadas, e energias de ligação (em meV) para as configurações benzeno-P e benzeno-T.  $\Delta d$  é o erro percentual relativo da distância de equilíbrio em relação ao resultado experimental<sup>b</sup>

Método	$d_{min}$	$E$	$\Delta d$
Benzeno-P			
GGA <sup>a</sup>		0	
GGA <sup>c</sup>	4.9	6	
GGA+vdW <sup>c</sup>	3.74	199	
LC+DFT+ALL <sup>d</sup>	3.9	92	
vdW-SE <sup>a</sup>	4.13	84.1	
Benzeno-T			
GGA <sup>a</sup>	5.32	36.5	~ 7
GGA <sup>c</sup>	5.39	47	~ 8
GGA+vdW <sup>c</sup>	4.82	277	~ 3
LC+DFT+ALL <sup>d</sup>	5.0	143	0.8
vdW-SE <sup>a</sup>	5.10	134	~ 2.4
Experimental	4.96 <sup>b</sup>		

<sup>a</sup>Este trabalho.

<sup>b</sup>[60, Arunan e Gutowsky (1993)].

<sup>c</sup>[23, Ortmann *et al.* (2006)].

<sup>d</sup>[59, Sato *et al.* (2005)].

# CORRELAÇÕES NÃO-LOCAIS NO DFT

*Uma generalização feita pelo mero prazer de generalizar, mas para resolver problemas previamente existentes, é sempre um generalização frutífera.*

— HENRI LEBESGUE

## 4.1 Introdução

O capítulo 3 mostrou uma maneira de se incorporar efeitos de interações de longo alcance no DFT. O método se baseou na forma assintótica das interações de vdW e nas estimativas das constantes  $C_6^{ij}$  dentro de alguma aproximação. Assim, parte da energia de correlação devido a vdW era incorporada ao cálculo em uma abordagem semi-empírica. É claro que as limitações dessa aproximação existem e são muitas. A mais óbvia é a que envolve a determinação das constantes  $C_6^{ij}$ , pois a energia de vdW surge de interações elétron-elétron que dependem não somente da espécie atômica, mas também do ambiente químico no qual o sistema se encontra [19].

Diante de tais limitações fez-se necessário desenvolver uma teoria que englobasse, por primeiros princípios, as interações de vdW. Um dos mais novos e promissores métodos é baseado no formalismo DFT e faz uso de um funcional de correlação não local de van der Waals (vdW-DF), válido para qualquer tipo de geometria. Esse funcional é discutido nas referências [15–17, 53] as quais serviram de referência básica para o nosso estudo. Esse método descreve de forma elegante as interações de dispersão, dá o correto comportamento assintótico das forças de vdW e vem sendo aplicado com sucesso [1].

Nesse capítulo estudaremos o método vdW-DF e realizaremos algumas aplicações para interações de nanotubos com moléculas, tais como oxigênio, silanos e benzeno. Estudaremos também um caso de adsorção de uma molécula biológica, a adenina, em grafeno.

## 4.2 Funções Resposta

O primeiro passo para determinar o funcional vdW-DF é utilizar a equação (1.47), a fórmula de conexão adiabática, para escrever a energia de troca-correlação em termos de uma função

resposta da densidade. Em seguida, um modelo para a constante dielétrica apropriado para a descrição das interações de vdW é construído e é então usado para escrever a função resposta. Portanto, faremos uma rápida revisão sobre tais funções e então mostraremos como construir o modelo. A motivação principal para utilizar a função dielétrica reside no fato que o conhecimento completo dessa função é equivalente à solução do problema de muitos corpos, já que essa contém todas as informações sobre as excitações de um dado sistema.

A teoria da resposta linear é um conceito muito útil em física, e em especial no estudo de estrutura eletrônica. De modo geral, essa teoria afirma que a resposta a uma fraca perturbação externa é proporcional à perturbação, e portanto o que devemos conhecer é essa constante de proporcionalidade. Essa é a primeira aproximação do funcional vdW-DF. Além disso, assume-se que as funções resposta são isotrópicas, ou seja, sempre na direção da perturbação. A seguir, faremos uma revisão sobre a constante dielétrica.

### 4.2.1 Função Dielétrica

No eletromagnetismo, a constante dielétrica é responsável pela descrição da blindagem do campo elétrico que ocorre devido a polarização do meio. Sua definição surge naturalmente quando consideramos a descrição dos fenômenos eletromagnéticos em meios materiais. Na matéria, as equações de Maxwell têm como soluções campos que variam rapidamente no tempo e no espaço. São conhecidos como campos microscópicos, cujos comportamentos refletem as rápidas variações das densidades de carga e correntes microscópicas. Os campos de interesse prático, responsáveis por todos os efeitos macroscópicos, que são acessíveis ao experimento, são chamados campos macroscópicos e são definidos a partir das médias espaciais dos campos microscópicos. Operações de média levam ao conjunto macroscópico das equações de Maxwell. Dessa forma, defini-se o vetor deslocamento elétrico de modo a obter a equação macroscópica<sup>1</sup>:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi n, \quad (4.1)$$

onde  $n$  é a densidade de carga livre, ou densidade de carga externa. Todas as demais equações macroscópicas de Maxwell também são obtidas a partir de um procedimento de média:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \quad (4.2)$$

nos quais definimos os vetores  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$  como:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}. \quad (4.4)$$

---

<sup>1</sup>Unidades gaussianas são adotadas nesse capítulo.

Na busca de soluções para esse conjunto de equações, precisamos das relações constitutivas, aquelas que ligam diretamente  $\mathbf{E}$  a  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$  a  $\mathbf{M}$ . Assim surge a definição da constante dielétrica. Considerando meios lineares, podemos escrever para a equação (4.1):

$$\mathbf{P} = 4\pi\chi_e\mathbf{E} \Rightarrow \mathbf{D} = (1 + 4\pi\chi_e)\mathbf{E} = \epsilon\mathbf{E}. \quad (4.5)$$

Nessa equação, introduzimos a susceptibilidade elétrica  $\chi_e$ , a permitividade  $\epsilon = (1 + \chi_e)$ , ou constante dielétrica. É possível então escrever a equação para o campo elétrico total como  $\nabla \cdot \mathbf{E} = n/\epsilon$ . Daí vem o papel da constante dielétrica no eletromagnetismo: o campo elétrico macroscópico no meio material produzido por cargas livres especificadas é reduzido por um fator  $\frac{1}{\epsilon}$ , e essa redução é resultado da polarização dos átomos que gera um campo em oposição ao das cargas iniciais.

Dentro desse contexto, é importante relembrar algumas propriedades gerais da função dielétrica para um gás de elétrons homogêneo, de onde surge a idéia de blindagem (screening) das interações de Coulomb.

### Blindagem

O fenômeno de blindagem é uma manifestação das interações elétron-elétron. Para entendê-lo, vamos primeiramente fazer algumas suposições. Vamos supor que uma partícula carregada positivamente é colocada em uma dada posição no gás de elétrons e rigidamente mantida nesse ponto. Isto irá atrair os elétrons, criando um excesso de cargas negativas na sua vizinhança, o que reduz seu campo. Vamos representar uma partícula adicionada ao sistema no instante  $t'$  por uma densidade que será denominada  $n_{ext}$ . Associamos a ela, através de uma equação de Poisson, um potencial externo,  $\phi_{ext}$ . Esse último induz uma polarização no sistema. O segundo potencial,  $\phi_{tot}$ , é o potencial físico total, produzido pela partícula carregada e a nuvem de blindagem dos elétrons que a carga positiva induz. O potencial total é a soma de um potencial externo e um potencial criado pela polarização induzida. Chamando essa última contribuição do potencial total como  $\phi_{ind}$ , escrevemos:

$$\phi_{tot} = \phi_{ext} + \phi_{ind}. \quad (4.6)$$

As cargas estão relacionadas aos potenciais através de um conjunto de equações de Poisson:

$$n_{tot} = n_{ext} + n_{ind}, \left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 \phi_{tot} = -4\pi n_{tot} \\ \nabla^2 \phi_{ext} = -4\pi n_{ext} \\ \nabla^2 \phi_{ind} = -4\pi n_{ind} \end{array} \right\}. \quad (4.7)$$

A razão entre o potencial total e o potencial externo é a função resposta dielétrica, ou a permitividade  $\epsilon$ ,

$$\phi_{tot} = \epsilon^{-1} \phi_{ext}. \quad (4.8)$$

Como vimos acima, a permitividade é também a constante de proporcionalidade entre o vetor deslocamento elétrico e o campo elétrico. Contudo, na realidade, a função resposta dielétrica é não local no tempo e no espaço, e as relações gerais entre o potencial externo e o potencial total são:

$$\phi_{tot}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int dt' \epsilon^{-1}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \phi_{ext}(\mathbf{r}', t'), \quad (4.9)$$

$$\phi_{ext}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int dt' \epsilon(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \phi_{tot}(\mathbf{r}', t'). \quad (4.10)$$

No caso do gás de elétrons espacialmente uniforme podemos considerar a equação (4.8). As transformadas de Fourier das equações (4.9) e (4.10) resultam em:

$$\phi_{tot}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \phi_{ext}(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.11)$$

$$\phi_{ext}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon(\mathbf{q}, \omega) \phi_{tot}(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.12)$$

ou seja, a componente de Fourier do potencial total presente no gás de elétrons é a componente de Fourier do potencial externo, reduzido pelo fator  $1/\epsilon(\mathbf{q})$ . A quantidade que é mais natural de calcular diretamente é  $n_{ind}(\mathbf{r})$ , a densidade induzida no gás de elétrons pelo potencial total  $\phi_{tot}(\mathbf{r})$ . Quando  $n_{ind}(\mathbf{r})$  e  $\phi_{tot}(\mathbf{r})$  são linearmente relacionados, suas transformadas de Fourier satisfazem:

$$n_{ind}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi_{tot}(\mathbf{q}). \quad (4.13)$$

Definimos aqui a função resposta da densidade  $\chi$ . Das transformadas de Fourier da equação de Laplace e da relação entre as cargas dada em (4.7), temos:

$$\frac{q^2}{4\pi} (\phi_{tot}(\mathbf{q}) - \phi_{ext}(\mathbf{q})) = \chi(\mathbf{q}) \phi_{tot}(\mathbf{q}), \quad (4.14)$$

que relaciona  $\epsilon$ , a quantidade de interesse físico direto, com  $\chi$ , a quantidade que emerge naturalmente dos cálculos:

$$\phi_{tot}(\mathbf{q}) = \frac{\phi_{ext}(\mathbf{q})}{1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q})} \Rightarrow \epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}) \quad (4.15)$$

$$= 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{n_{ind}(\mathbf{q})}{\phi_{tot}(\mathbf{q})}. \quad (4.16)$$

É possível relacionar, depois de algumas manipulações envolvendo as transformadas de Fourier discutidas acima, a função dielétrica com o potencial total e o potencial externo,

$$1 - \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} = \frac{\phi_{ext}(\mathbf{q}) - \phi_{tot}(\mathbf{q})}{\phi_{ext}(\mathbf{q})}. \quad (4.17)$$

Essa função resposta terá uma importância central quando começarmos a tratar o funcional vdW-DF.

Se tomarmos um limite de altas frequências, é possível obter uma relação entre  $\epsilon$  e a densidade do sistema. Tal limite é feito depois de se considerar um modelo simples de osciladores para obter a condutividade elétrica dependente da frequência. Nesse limite, mostra-se que:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (4.18)$$

onde  $\omega_p^2 = 4\pi n$  é a frequência de plasma.

No gás de elétrons homogêneo, as excitações podem ser vistas de dois modos. O primeiro é o par elétron-buraco: um elétron excitado criando um buraco abaixo. O outro tipo de excitação representa um movimento coletivo: todos os elétrons contribuem ligeiramente em um movimento coordenado. Este tipo de excitação é chamado um “plasmon”, que são modos de comprimento de onda longo [16].

Para o cálculo do funcional não local vdW-DF, utiliza-se uma aproximação para a função dielétrica tal que as excitações como função de  $q$  (vetores de onda) são dadas com uma relação simples que interpola os limites das excitações dos plasmons para  $q$  pequeno e das excitações elétron-buraco para  $q$  grande.

### 4.2.2 Função Resposta da Densidade

Começamos a introduzir a idéia de função resposta da densidade na seção anterior. Vamos explorar um pouco mais a idéia, colocando-a na forma que será útil para a construção do funcional não local.

A função resposta da densidade dá a mudança na densidade induzida por um potencial externo oscilando com frequência  $\omega$ . Para um sistema com muitos elétrons no estado fundamental, sob uma pequena perturbação dependente do tempo  $\delta\phi_{ext}(\mathbf{r}, t)$ , existe uma resposta da densidade  $\delta n(\mathbf{r}, t)$ , de modo que a transformada de Fourier no tempo dessas componentes são relacionadas por:

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta\phi_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \Leftrightarrow \delta n = \chi \delta\phi_{ext}. \quad (4.19)$$

Fica definido, assim, a função resposta da densidade  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ . Podemos definir outra função resposta usando o potencial total,

$$\delta n = \tilde{\chi} \delta\phi_{tot}, \quad (4.20)$$

Igualando as duas últimas expressões, relacionamos  $\tilde{\chi}$  e  $\chi$ :

$$\delta n = \chi \delta\phi_{ext} = \tilde{\chi} \delta\phi_{tot}. \quad (4.21)$$

Sabemos que o potencial total  $\phi_{tot}$  é a soma do potencial externo mais o potencial induzido. Assim, pela maneira que o potencial total foi definido decorre que:

$$\delta\phi_{tot}(\mathbf{r}, t) = \delta\phi_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}', t'), \quad (4.22)$$

com  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ . Essa equação nos diz que a variação do potencial total ocorre como resultado direto da variação em  $\delta\phi_{ext}$ , mas também em decorrência da variação induzida na densidade de carga  $\delta n$ . Então devemos ter:

$$\begin{aligned}\chi\delta\phi_{ext} &= \tilde{\chi}(\delta\phi_{ext} + \delta\phi_{ind}) \\ &= \tilde{\chi}(\delta\phi_{ext} + V\delta n) \\ &= \tilde{\chi}(\delta\phi_{ext} + V\chi\delta\phi_{ext}).\end{aligned}\quad (4.23)$$

Logo, podemos escrever:

$$\chi = \tilde{\chi} + \tilde{\chi} V \chi. \quad (4.24)$$

A quantidade  $\tilde{\chi}$  contém a mesma informação que a função dielétrica. Podemos escrever  $\tilde{\chi}$  na forma de um operador diferencial, já que a densidade de carga induzida,  $\delta n$ , pode ser obtida a partir de  $-\nabla \cdot \mathbf{P}$ ,

$$\delta n = -\nabla \cdot \left( \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} \right) = \nabla \cdot \left( \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \nabla \phi \right), \quad (4.25)$$

e, portanto,

$$\tilde{\chi} = \nabla \cdot \left( \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \nabla \right). \quad (4.26)$$

No contexto do DFT, podemos determinar a função resposta de Kohn-Sham, e relacioná-la com a densidade induzida  $\delta n^\lambda$  para qualquer constante de acoplamento  $\lambda$ , como discutido no Capítulo 1. Contudo, o potencial relacionado com  $\delta n^\lambda$  é agora um potencial efetivo, definido de tal forma que:

$$\delta n^\lambda = \chi_{\lambda=0} \delta\phi_{eff}^\lambda, \quad (4.27)$$

onde o potencial efetivo de Kohn-Sham é dado por:

$$\phi_{eff}^\lambda = \phi_{ext} + V_\lambda + V_{xc}, \quad \text{com} \quad (4.28)$$

$$\delta\phi_{eff}^\lambda = \delta\phi_{ext} + V_\lambda \delta n^\lambda + \delta V_{xc}. \quad (4.29)$$

Nessa expressão,  $V_\lambda$  é simplesmente  $\lambda/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  e  $\delta V_{xc}$  é dado por:

$$\delta V_{xc} = \int d\mathbf{r}' f_{xc}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta n^\lambda \Leftrightarrow \delta V_{xc} = f_{xc}^\lambda \delta n^\lambda, \quad (4.30)$$

no qual o kernel  $f_{xc}^\lambda$  é determinado pela parametrização para o funcional de troca-correlação. Assim, generalizando  $\delta n = \chi\delta\phi_{ext}$  para qualquer constante de acoplamento, e usando  $\delta\phi_{eff}^\lambda$

e (4.27), temos:

$$\delta n^\lambda = \chi_\lambda \delta \phi_{ext} = \chi_{\lambda=0} \delta \phi_{eff}^\lambda \quad (4.31)$$

$$= \chi_0 (\delta \phi_{ext} + (V_\lambda + f_{xc}^\lambda) \delta n^\lambda) \quad (4.32)$$

$$= \chi_0 \delta \phi_{ext} + \chi_0 (V_\lambda + f_{xc}^\lambda) \delta n^\lambda \quad (4.33)$$

$$= \chi_0 \delta \phi_{ext} + \chi_0 (V_\lambda + f_{xc}^\lambda) \chi_\lambda \delta \phi_{ext} \quad (4.34)$$

$$= (\chi_0 + \chi_0 (V_\lambda + f_{xc}^\lambda) \chi_\lambda) \delta \phi_{ext}, \quad (4.35)$$

sendo  $\chi_{\lambda=0} = \chi_0$ . Assim,

$$\chi_\lambda = \chi_0 + \chi_0 (V_\lambda + f_{xc}^\lambda) \chi_\lambda. \quad (4.36)$$

Podemos reescrever (4.36) definindo:

$$\tilde{\chi}_\lambda = \chi_0 + \chi_0 f_{xc}^\lambda \tilde{\chi}_\lambda. \quad (4.37)$$

Dessa forma, generalizamos (4.24) para qualquer constante de acoplamento:

$$\chi_\lambda = \tilde{\chi}_\lambda + \tilde{\chi}_\lambda V_\lambda \chi_\lambda. \quad (4.38)$$

Essa nova forma permite diminuir algumas complicações de  $f_{xc}$ , já que  $\tilde{\chi}$  pode ser aproximado de maneira mais direta.

### 4.2.3 Teorema de Flutuação-Dissipação: energia de troca e correlação e a função resposta

Os efeitos de correlação não local estão presentes na fórmula de conexão adiabática, derivada no capítulo 1,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}_1) \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.39)$$

sendo  $\bar{n}_{xc}$  o buraco de troca e correlação relacionado com a função de correlação de par, e todos calculados no comprimento de acoplamento  $\lambda$ . Essa equação pode ser relacionada com as funções resposta discutidas acima utilizando um teorema conhecido como Teorema de Flutuação-Dissipação [17], o qual relaciona  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  com a densidade de par  $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  discutida no Apêndice D:

$$\oint \frac{d\omega}{2\pi i} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')n(\mathbf{r}). \quad (4.40)$$

A integral de contorno pega polos ao longo do eixo real positivo e pode ser vista, equivalentemente, como uma integral de  $i\infty$  até  $-i\infty$  ao longo do eixo imaginário [17]. Relacionando a

densidade de par com a função resposta através do teorema acima, e fazendo uma substituição de variável na integral de contorno ( $\omega = iu$ ), é possível reescrever a equação (4.39) como:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = - \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr[\chi_\lambda V_\lambda] - E_{self}, \quad (4.41)$$

onde  $E_{self}$  é a energia infinita vinda de cada elétron interagindo com seu próprio campo, que é cancelada por um termo correspondente em  $\chi_\lambda V_\lambda$ . A utilização da notação  $Tr[\ ]$  segue a seguinte definição:

$$Tr[A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = \int d^3r A(\mathbf{r}, \mathbf{r}), \quad e \quad (4.42)$$

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d^3r'' A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')B(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = AB. \quad (4.43)$$

Vemos portanto que a energia de troca-correlação pode ser relacionada com a função resposta da densidade para qualquer constante de acoplamento. Essa relação permite realizar aproximações neste funcional de forma mais clara e permite obter esquemas elaborados para tratar esse termo complicado da energia no DFT. Uma aproximação que será utilizada no funcional não local vdW-DF é a aproximação de potencial completo, que veremos a seguir.

### 4.3 Aproximação de Potencial Completo

Devido as limitações em se conhecer o kernel  $f_{xc}^\lambda$ , é necessário utilizar uma aproximação para a função resposta da densidade de modo a determinar uma expressão, que seja mais facilmente tratável, para a energia de troca e correlação. Para determinar tal energia precisamos conhecer as três equações a seguir,

$$E_{xc} = - \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr[\chi_\lambda V_\lambda] - E_{self}, \quad (4.44)$$

$$\chi_\lambda = \tilde{\chi}_\lambda + \tilde{\chi}_\lambda V_\lambda \chi_\lambda, \quad (4.45)$$

$$\tilde{\chi}_\lambda = \chi_0 + \chi_0 f_{xc}^\lambda \tilde{\chi}_\lambda. \quad (4.46)$$

Uma primeira aproximação para a função resposta seria escrever  $\tilde{\chi}_\lambda = \chi_0$ , que é equivalente a fazer  $f_{xc}^\lambda = 0$ . Essa aproximação é conhecida como aproximação de fase aleatória (RPA - Random Phase Approximation) ou aproximação de Hartree dependente de tempo.

Uma outra possibilidade é usar  $\tilde{\chi}_\lambda \simeq \tilde{\chi}_{\lambda=1}$ , que é conhecida como aproximação de potencial completo (FPA - Full Potential Approximation). Essa aproximação tem a vantagem de dar a energia de vdW exata no limite de longas distâncias. Tal aproximação só é usada no tratamento do funcional de correlação não local. Como veremos mais adiante, a parte da energia de troca e correlação local será aproximada utilizando os esquemas já existentes. FPA permite

realizar a integração em  $\lambda$  na equação (4.44). Para isso, podemos reescrever o produto  $\chi_\lambda V_\lambda$ , multiplicando (4.45) pela direita por  $V_\lambda$ , de modo a obter:

$$\chi_\lambda V_\lambda = \frac{\tilde{\chi}_\lambda V_\lambda}{1 - \tilde{\chi}_\lambda V_\lambda}. \quad (4.47)$$

Usando isso em (4.44) temos:

$$E_{xc} = - \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr \left[ \frac{\tilde{\chi}_\lambda V_\lambda}{1 - \tilde{\chi}_\lambda V_\lambda} \right] - E_{self} \quad (4.48)$$

Utilizando agora o FPA, e  $V_\lambda = \lambda V$ , e realizando a integral em  $\lambda$ , obtemos:

$$E_{xc}^{FPA} = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr [\ln(1 - \tilde{\chi}_{\lambda=1} V)] - E_{self}. \quad (4.49)$$

É possível mostrar [16] que a expressão anterior é capaz de reproduzir exatamente o termo assintótico  $1/R^6$  da energia de vdW, e é equivalente à equação (2.18). Assim, para o funcional de energia de correlação não local utiliza-se o FPA como aproximação para a função resposta.

Determinaremos agora uma expressão para o funcional de correlação não local. Para isso, devemos primeiro determinar a expressão para o caso homogêneo, dentro do FPA, para  $E_{xc}$ . Dessa forma, a energia de correlação não local será a subtração entre (4.49) e esse termo homogêneo. Vamos reescrever (4.49) utilizando a forma de operador para  $\tilde{\chi}$  dada pela equação (4.26). Com uma substituição direta, e usando o fato que  $V$  satisfaz a equação de Poisson, podemos mostrar que:

$$E_{xc}^{FPA} = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr \left[ \ln \left( \nabla \cdot \epsilon \nabla \left( \frac{-V}{4\pi} \right) \right) \right] - E_{self}. \quad (4.50)$$

No caso de um sistema homogêneo,  $\nabla$  comuta com  $\epsilon$ , de modo que a equação acima se reduz a:

$$E_{xc}^0 = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr [\ln(\epsilon)] - E_{self}. \quad (4.51)$$

Assim, como veremos adiante, existe a necessidade de utilizar a equação (4.51) para impor certos vínculos à dispersão  $\omega_q(\mathbf{r})$ . Essa aproximação tipo LDA é utilizada mesmo quando o sistema é não homogêneo. Finalmente, a parte não local é obtida com um pequena álgebra, fazendo

$$E_c^{nl} = E_{xc}^{FPA} - E_{xc}^0 = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr \left[ \ln \left( 1 + \epsilon^{-1} (\nabla \cdot \epsilon - \epsilon \nabla \cdot) \nabla \left( \frac{-V}{4\pi} \right) \right) \right] \quad (4.52)$$

onde  $E_c^{nl}$  é a parte não local incluindo as interações de vdW, e  $E_{xc}^0$  é a parte local que pode ser aproximada pelos funcionais existentes. A solução da integral acima não é factível. O que se faz

portanto é realizar uma escolha adequada da função dielétrica, e então expandir o integrando até segunda ordem, de modo a manter as características importantes de comportamento assintótico. Na próxima seção, veremos como realizar isso, e como montar um esquema que tenha validade para qualquer geometria, e que seja computacionalmente factível.

## 4.4 Funcional Não Local para qualquer Geometria

Para desenvolver o funcional de correlação não local, o primeiro passo é dividir a energia de troca e correlação em duas partes:

$$E_{xc} = E_{xc}^0 + E_c^{nl}, \quad (4.53)$$

na qual  $E_c^{nl}$  é tratado dentro do FPA, mas para  $E_{xc}^0$  utiliza-se os funcionais conhecidos (como o LDA). Para que seja possível essa separação, deve-se garantir que o cálculo utilizando  $E_c^{nl}$  não contenha contribuições locais, de modo que uma dupla conta dessas interações seja evitada. O funcional de correlação não local para um sistema uniforme, dado pela equação (4.52), é exatamente zero, já que como vimos  $[\nabla, \epsilon] = 0$ . Isso garante que a dupla contagem não é feita.

Para que a teoria tenha sucesso, é necessário realizar uma escolha adequada dos funcionais locais e da função dielétrica. A seguir, discutiremos essas escolhas.

### 4.4.1 Aproximação para Troca

O tratamento para parte de troca é feito utilizando-se os esquemas já conhecidos no GGA. É importante lembrar que, em um tratamento exato, apenas a contribuição da energia de troca não leva à atração entre fragmentos interagentes [15]. Essa propriedade não é exatamente satisfeita nas parametrizações mais usuais do tipo GGA; e então usa-se como critério de escolha a parametrização que melhor a satisfaça. Um estudo sistemático de funcionais GGA foi conduzido pelos idealizadores do funcional vdW-DF, que optaram pelo funcional de Zhang e Yang denominado revPBE.

### 4.4.2 Aproximação para Correlação

No caso da energia de correlação, deve-se escrevê-la como tendo contribuições locais e não locais separadas,

$$E_c = E_c^0 + E_c^{nl}, \quad (4.54)$$

com o termo local  $E_c^0$  tratado no LDA. Para obter o termo não local deve-se considerar o FPA, mas reescrevendo (4.52) de forma a realizar uma expansão em termos da função dielétrica. Com

um pequeno rearranjo dos termos é possível escrever:

$$E_c^{nl} = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} \left[ \ln \left( 1 - \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) - \frac{\tilde{\chi}}{\epsilon} V \right) \right]. \quad (4.55)$$

Como não é possível calcular essa integral diretamente, o que se faz é uma expansão até segunda ordem em  $S = 1 - \epsilon^{-1}$ . Além disso, utiliza-se a forma para o operador  $\tilde{\chi} = \nabla \cdot \left( \frac{\epsilon-1}{4\pi} \nabla \right)$ . Essa expansão deve manter a característica de ser nula no limite uniforme. Dessa forma, mantendo termos até segunda ordem, temos:

$$E_c^{nl} \approx \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} \left[ S^2 - \left( \frac{\nabla S \cdot \nabla V}{4\pi} \right)^2 \right]. \quad (4.56)$$

No limite uniforme, o gradiente comuta com  $S$  e  $E_c^{nl}$  se anula. Falta-nos agora fazer uma escolha para a função dielétrica, de forma que  $S$  seja tão preciso quanto possível, e simples o suficiente para que permita o cálculo de  $E_c^{nl}$ .

#### 4.4.3 Aproximação para Função Dielétrica

Para a função dielétrica, utiliza-se uma aproximação que tenha dependência na densidade local. Esta escolha é realizada de acordo com estudos com gás de elétrons homogêneo e de resultados experimentais para o fator de estrutura dinâmico  $S(\mathbf{q}, \omega) = \text{Im}[1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega) - 1]$ . A forma geral para  $S_{\mathbf{q}}$  é dada por:

$$S_{\mathbf{q}} = \frac{\omega_p^2}{\omega_q^2 + u^2}, \quad (4.57)$$

onde  $\omega_p$  é a frequência de plasma, e  $\omega_q$  é a chamada função de dispersão. Para facilitar o cálculo numérico, essa função pode ser aproximada por:

$$\omega_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \frac{q^2}{2g\left(\frac{q}{q_0(\mathbf{r})}\right)}, \quad g(x) = 1 - \exp\left(-\eta \frac{x^2}{2}\right), \quad (4.58)$$

sendo  $\eta$  escolhido adequadamente como  $\eta = \frac{8\pi}{9}$ . A função de dispersão deve satisfazer duas condições:

1.  $\omega_q = \frac{q^2}{2}$ , para  $q$  grande;
2.  $\omega_{q=0} = \frac{q_0^2}{2}$ , uma constante;

Assim, em cada ponto parametriza-se  $q_0$  como função da densidade e do seu gradiente nesse ponto. Para fazer isso, utiliza-se uma aproximação tipo LDA, e expandindo (4.55) até primeira ordem em  $S$  para  $E_{xc}^0$ :

$$E_{xc}^0 \approx \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} [S] - E_{self}. \quad (4.59)$$

Devemos ressaltar o fato que essa expressão para  $E_{xc}^0$  não é utilizada para o cálculo da energia de troca e correlação, uma vez que existem aproximações semilocais para esse funcional. O único propósito é impor vínculos adicionais para  $\omega_q(\mathbf{r})$ , que podem ser obtidos resolvendo-se a integral acima. Substituindo (4.57) em (4.59), a integral em  $u$  pode ser feita, resultando em:

$$E_{xc}^0 \approx \pi \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})}{\omega_q(\mathbf{r})} - E_{self} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^0(\mathbf{r}). \quad (4.60)$$

O termo  $\varepsilon_{xc}^0(\mathbf{r})$  pode ser calculado no espaço de Fourier, utilizando  $E_{self}$  explicitamente, e substituindo  $\omega_q$  dado por (4.58). O resultado é simplesmente:

$$\varepsilon_{xc}^0(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi} q_0(\mathbf{r}). \quad (4.61)$$

Assim,

$$E_{xc}^0 \approx \int d^3r n(\mathbf{r}) \left( -\frac{3}{4\pi} q_0(\mathbf{r}) \right). \quad (4.62)$$

Essa expressão tem a forma da energia de troca exata para um gás homogêneo, como visto na equação (1.19) do Capítulo 1,

$$E_{xc}^0 \approx \int d^3r n(\mathbf{r}) \left( -\frac{3}{4\pi} k_F(\mathbf{r}) \right), \quad k_F(\mathbf{r}) = \sqrt[3]{3\pi^2 n}, \quad (4.63)$$

de modo que é possível parametrizar  $q_0$  como:

$$q_0(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3} \varepsilon_{xc}^0(\mathbf{r}) = k_F(\mathbf{r}) F_{xc}^0(n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})), \quad (4.64)$$

onde  $F_{xc}^0$  depende da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  e do gradiente reduzido da densidade  $s(\mathbf{r}) = |\nabla n(\mathbf{r})|/2k_F n(\mathbf{r})$ . Para  $F_{xc}^0$ , foi escolhida a forma:

$$F_{xc}^0(n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) = 1 + \lambda s^2 - \left( \frac{4\pi}{3k_F} \right) \varepsilon_c^{LDA}, \quad (4.65)$$

com  $\lambda = 0.09434$ . Dessa forma a equação (4.65) é usada para determinar o valor de  $q_0$  para ser usado em (4.58) como função da posição.

É possível generalizar a equação (4.57) para um sistema não homogêneo na representação de ondas planas por:

$$S_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} = \frac{1}{2} (\bar{S}_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + \bar{S}_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}), \quad (4.66)$$

com

$$\bar{S}_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} = \int d^3r e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} \frac{\omega_p^2}{(\omega + \omega_q(\mathbf{r}))(-\omega + \omega_{q'}(\mathbf{r}))}, \quad (4.67)$$

A escolha de  $S$  é vinculada a certas relações, a saber:

- $S_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \rightarrow -\left(\frac{4\pi}{\omega^2}\right) n_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}$ , para altas frequências, onde  $n_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}$  é a transformada de Fourier da densidade;

- Se  $N$  é o número de elétrons, para  $q$  grande deve valer:

$$\int_{-\infty}^{\infty} du S_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}(iu) \rightarrow \frac{8\pi^2 N}{q^2}; \quad (4.68)$$

- $S_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} = S_{-\mathbf{q}',-\mathbf{q}}$ , para obedecer a invariância de temporal;
- O buraco de troca-correlação integrado deve ser  $-1$ , portanto  $S_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$  deve ser finito para  $q$  e  $q'$  tendendo a zero.

#### 4.4.4 Forma Final para a Energia e o Potencial de Correlação Não Local

Para determinar a forma final da energia de correlação, como função da densidade, alguns cálculos ainda devem ser realizados. O primeiro passo é escrever a equação (4.56) no espaço de Fourier e então utilizar a transformada do potencial de Coulomb. É possível mostrar que (4.56) torna-se:

$$E_c^{nl} = \int_0^{\infty} \frac{du}{2\pi} \int \frac{d^3 q_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q_2}{(2\pi)^3} (1 - (\hat{\mathbf{q}}_1 \cdot \hat{\mathbf{q}}_2)^2) S(q_1, q_2) S(q_2, q_1). \quad (4.69)$$

onde  $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/q$  é um vetor unitário. Estando no espaço de Fourier, então resta substituir (4.67) e fazer a integral. O resultado é a expressão dada nas referências [15, 16]:

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' n(\mathbf{r}) \Phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'). \quad (4.70)$$

A expressão para o kernel  $\Phi$  pode ser escrita como:

$$\Phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{\infty} a^2 da \int b^2 db W(a, b) T(\nu(a), \nu(b), \nu'(a), \nu'(b)), \quad (4.71)$$

onde a função  $W(a, b)$  é definida como:

$$W(a, b) = \frac{2}{a^3 b^3} [(3 - a^2)b \cos b \sin a + (3 - b^2)a \cos a \sin b + (a^2 + b^2 - 3) \sin a \sin b - 3ab \cos a \cos b] \quad (4.72)$$

e a função  $T$  é dada por:

$$T(w, x, y, z) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{w+x} + \frac{1}{y+z} \right] \cdot \left[ \frac{1}{(w+y)(x+z)} + \frac{1}{(w+z)(y+x)} \right], \quad (4.73)$$

com as definições:

$$\nu(u) = \frac{u^2}{2g(u/d)} \quad (4.74)$$

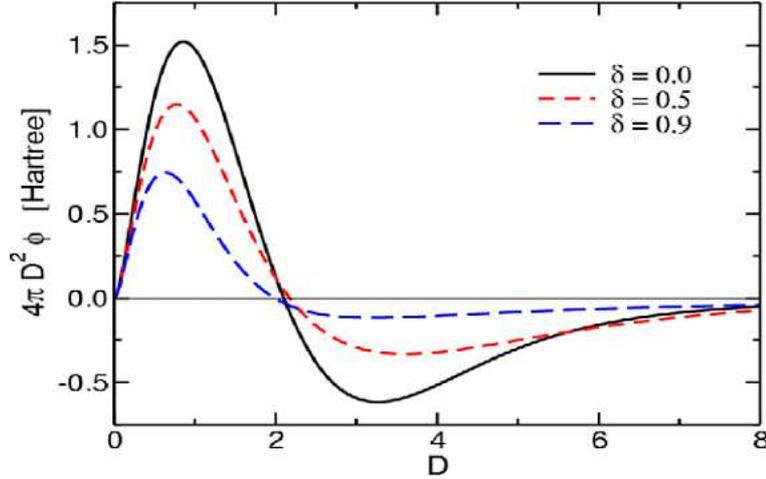
$$\nu'(u) = \frac{u^2}{2g(u/d')}, \quad (4.75)$$

sendo  $g(x)$  dada em (4.58),  $d = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r})$ , e  $d' = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r}')$ . Assim, o kernel  $\Phi$  tem uma forma precisa e universal, podendo ser escrito em termos de apenas dois parâmetros:

$$D = \frac{q_0(\mathbf{r}) + q_0(\mathbf{r}')}{2} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (4.76)$$

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{q_0(\mathbf{r}) - q_0(\mathbf{r}')}{q_0(\mathbf{r}) + q_0(\mathbf{r}')}. \quad (4.77)$$

A forma de  $\Phi$  deve obedecer: *i)*  $E_c^{nl}$  é nulo para qualquer sistema com densidade constante; *ii)*



**Figura 4.1** O kernel  $\phi$  como função de  $D$  para alguns valores de  $\delta$  [1]

a interação entre quaisquer duas moléculas tem o comportamento correto de vdW para grandes distâncias proporcional a  $(1/R^6)$ . O comportamento do kernel  $\Phi$  como função de  $D$  é mostrado na Figura 4.1. Ele é atrativo para grandes distâncias e distâncias intermediárias. Para valores de  $D$  muito grandes, a função tende a zero. Sua parte repulsiva é tal que a área sobre a curva sólida preta se anula, já que para um sistema homogêneo  $\delta = 0$ .

Recentemente, Thonhauser *et al.* (2007) [7], derivaram analiticamente o potencial de troca-correlação para a energia de correlação não local dada por (4.70), permitindo assim o cálculo totalmente autoconsistente utilizando vdW-DF. Para determinar esse potencial é necessário realizar a derivada funcional da energia com respeito a densidade, ou seja,

$$v_c^{nl}(\tilde{\mathbf{r}}) = \frac{\delta E_c^{nl}[n]}{\delta n(\tilde{\mathbf{r}})}. \quad (4.78)$$

Utilizando (4.70), essa derivada será constituída de três partes:

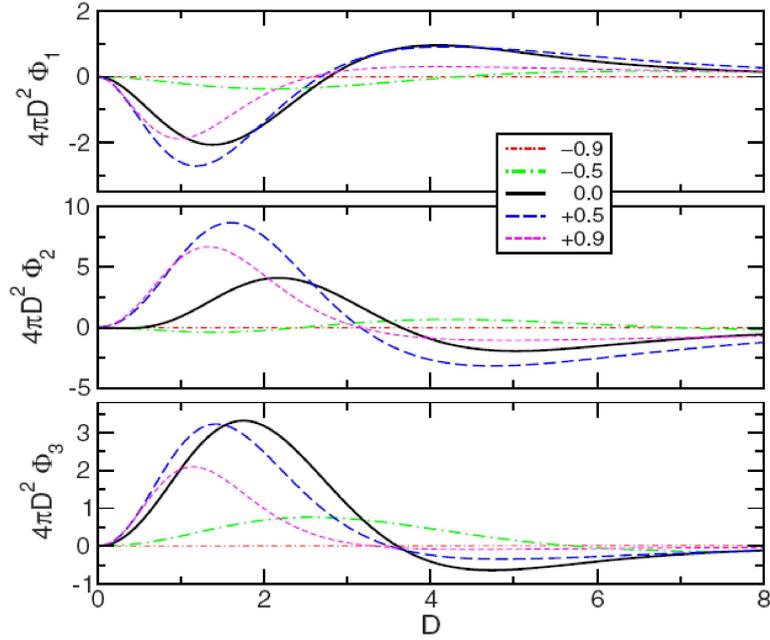
$$\begin{aligned} v_c^{nl}(\tilde{\mathbf{r}}) &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta n(\tilde{\mathbf{r}})} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n(\tilde{\mathbf{r}})} \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) \frac{\delta \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\delta n(\tilde{\mathbf{r}})} n(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (4.79)$$

Os dois primeiros termos podem ser simplificados utilizando a definição da função delta,  $\delta(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}) = \delta n(\mathbf{r})/\delta n(\tilde{\mathbf{r}})$ . O último termo envolve uma derivação mais complexa, e pode ser vista

na referência [7]. O resultado final para  $v_c^{nl}(\tilde{\mathbf{r}})$  é uma função que depende de duas classes de funções:

$$v_c^{nl}(\mathbf{r}) = \int d^3r' n(\mathbf{r}') \sum_{i=1}^4 \alpha_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (4.80)$$

sendo as funções  $\alpha_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  e  $\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  oriundas da derivada funcional, e tendo uma forma analítica conhecida, como por exemplo  $\Phi_4(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  que é exatamente o kernel  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dado em (4.71). Assim, precisamos de três novas funções, análogas ao kernel  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , para representarmos o



**Figura 4.2** Os kernels  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ , e  $\Phi_3$ , que fazem parte do potencial  $v_c^{nl}$ , como função de  $D$  [7]

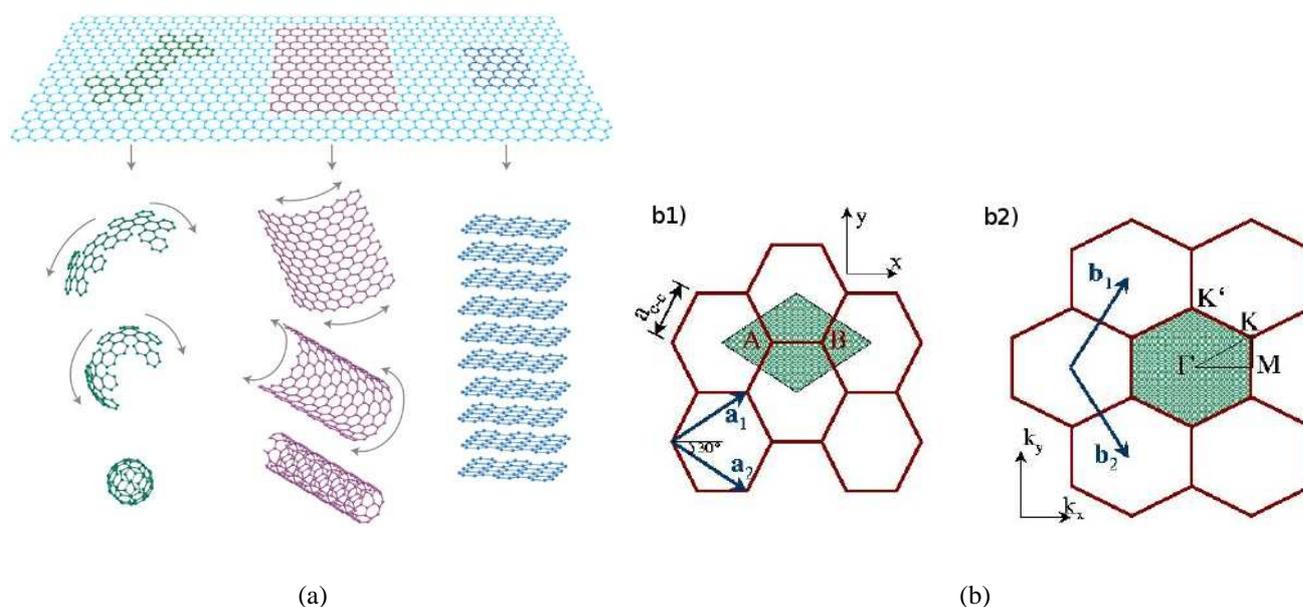
potencial  $v_c^{nl}$ . O comportamento das três funções  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ , e  $\Phi_3$ , como função de  $D$  pode ser observado na Figura 4.2. O comportamento assintótico das três funções  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ , e  $\Phi_4$ , têm uma forma assintótica dependendo de  $R^{-6}$ , enquanto  $\Phi_3$  apresenta uma queda mais rápida e não contribui para a forma assintótica. Os valores das funções  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ , e  $\Phi_3$ , dependem do sinal de  $\delta$  [7].

Uma recente implementação do funcional vdW-DF foi realizada por Román-Pérez e Soler [19]. Eles desenvolveram um algoritmo para tratar o funcional autoconsistentemente, de modo que o custo computacional fosse comparável com os cálculos usuais do SIESTA (com os funcionais LDA e GGA). Nesta parte do trabalho, nós utilizamos essa implementação.

## 4.5 O Grafeno e os Nanotubos de Carbono

### 4.5.1 Grafeno

Como vimos anteriormente no Capítulo 3, o grafeno é uma camada do grafite. Sua estrutura é mostrada na Figura 4.3 junto com outras nanoestruturas de carbono, como nanotubos e fullerenos. Revisando brevemente, os átomos no grafeno são distribuídos nas arestas de hexágonos regulares, em um arranjo análogo ao de uma colméia. Mais precisamente, a estrutura pode ser



**Figura 4.3** (a) Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. O grafite pode ser visto como uma superposição de folhas de grafeno, e os nanotubos de carbono como folhas de grafeno enrolados em forma cilíndrica. O fullereno é feito introduzindo pentágonos na rede do grafeno e então formando uma estrutura como uma bola de futebol [8]. (b) Célula unitária da folha de grafeno b1) no espaço real, b2) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria estão marcados:  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$

descrita como uma rede triangular com dois átomos por célula unitária. Tais átomos são denominados  $A$  e  $B$  na Figura 4.3 (b1). A Figura 4.3 (b) mostra os vetores unitários do espaço real  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  e os vetores da rede recíproca  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ , bem como as células unitárias das redes real e recíproca (primeira zona de Brillouin) do grafeno. Explicitamente, esses vetores são dados por:

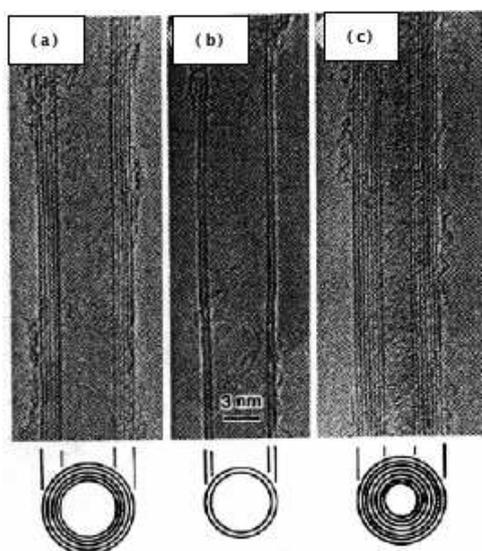
$$\mathbf{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \mathbf{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (4.81)$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right). \quad (4.82)$$

Os vetores  $a_1$  e  $a_2$ , geram a rede inteira levando em conta a base formada pelos dois átomos de carbono  $A$  e  $B$ . Na primeira zona de Brillouin do grafeno na Figura 4.3 (b2), estão indicados os pontos de alta simetria,  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$ .

#### 4.5.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de microns. Eles foram descobertos por Sumio Iijima [9] e [61]. Iijima observou (ver Figura 4.4) originalmente nanotubos de múltiplas camadas (MWNT - *Multi-walls nanotubes*), e aproximadamente dois anos depois ele demonstrava a síntese de nanotubos de camadas simples ou única camada (SWNT - *single wall nanotubes*).



**Figura 4.4** Nanotubos de carbono de múltiplas camadas observados por Iijima em 1991 [9]

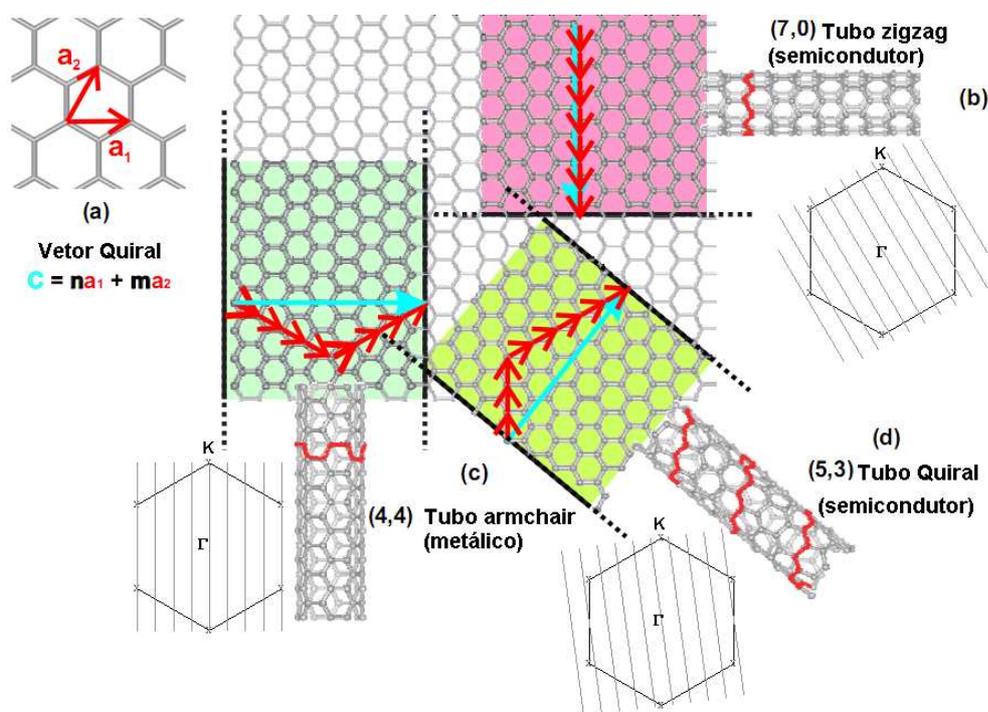
A descoberta dos nanotubos foi um grande avanço no estudo dos compostos de carbono. O procedimento experimental [62] utilizado por Iijima foi do tipo de descarga por arco, que consiste basicamente em aplicar uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, em uma câmara de aço, contendo um gás inerte. Os dois eletrodos de grafite (cátodo e ânodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro ( $< 1\text{mm}$ ), para que a corrente passe e, desta maneira, gere um plasma entre eles. A temperatura do plasma é muito alta, e varia de 3000 a 4000°C. O grafite é sublimado do ânodo, e depositado no cátodo e nas paredes da câmara. Os depósitos contêm os nanotubos de carbono. Além do método de descarga por arco, existem muitos outros métodos entre eles, citamos vaporização de grafite por laser, e deposição química de vapor (CVD).

## Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono podem ser visualizados como folhas de grafite (grafeno) enroladas no formato de cilindros. Em 1992, os físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada e Atsushi Oshiyama previram que há incontáveis maneiras de se enrolar uma folha de grafeno para se fazer um nanotubo de única camada SWNT [63]. A Figura 4.5 mostra a estrutura do grafeno usada para descrever a estrutura dos nanotubos. A estrutura do SWNT é definida por um vetor quiral ( $\mathbf{C}$ ) dado por:

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad (4.83)$$

onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são vetores unitários no espaço real, e se relacionam com o parâmetro de rede (comprimento dos lados da célula unitária do grafeno)  $a$  por  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{C-C}$ , onde  $a_{C-C}$  é a distância entre os átomos de carbono mais próximos no grafeno.



**Figura 4.5** (a) Vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  da rede de uma folha de grafeno. Enrolando a folha de grafeno ao longo da direção zigzag, armchair ou qualquer outra direção é possível se obter (b) um nanotubo de carbono zigzag, (c) um nanotubo armchair ou (d) um nanotubo quiral, respectivamente. As três classes de nanotubos podem ser distinguidas pelo vetor quiral  $\mathbf{C}$ , que se relaciona com os vetores da rede do grafeno com  $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , onde  $n$  e  $m$  são os números inteiros que representam os índices dos nanotubos de carbono [10]. Do lado de cada nanotubo temos a zona de Brillouin do grafeno (hexágono) com os vetores de onda permitidos para cada nanotubo.

Do ponto de vista de simetria, podemos formar dois tipos de nanotubos, os nanotubos aqui-rais, que podem ser *armchair* ou *zigzag*, e os nanotubos quirais. A Figura 4.5 mostra como se

obter os nanotubos do tipo armchair (poltrona ou braço de cadeira), zigzag ou quirais. Os nanotubos armchair são caracterizados por um vetor quirais do tipo  $(n, n)$  enquanto o zigzag  $(n, 0)$ , os nanotubos quirais possuem  $n \neq m$  exibindo uma simetria espiral ao longo do eixo de simetria, e  $0 < m < n$ . O eixo do tubo é paralelo a uma ligação  $C - C$  no zigzag (Figura 4.5(b)), enquanto no armchair é perpendicular (Figura 4.5(c)).

Os índices  $n$  e  $m$  definem não só a geometria dos nanotubos, mas muito de suas propriedades. O diâmetro do nanotubo é determinado a partir do vetor quirais  $\mathbf{C}$ , pois o comprimento da circunferência do tubo é  $|\mathbf{C}|$ , logo,

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + n \cdot m + m^2}}{\pi}, \quad (4.84)$$

onde  $a = a_{C-C}\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$  e  $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$ .

Os nanotubos de carbono têm propriedades eletrônicas excepcionais. Elas dependem de aspectos geométricos, como diâmetro e quiralidade, o que confere aos nanotubos enorme potencial de aplicação em nanotecnologia. Para entendermos isso, supomos a estrutura de bandas do grafeno também é “dobrada” na construção dos nanotubos, e a partir daí deduzimos as propriedades eletrônicas dos nanotubos [64].

No processo de dobramento, surgem as condições periódicas de contorno ao longo da circunferência, restringindo os valores possíveis do vetor de onda àqueles que satisfazem a relação,

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{C} = 2\pi l \quad (4.85)$$

onde  $l$  é um inteiro, e  $\mathbf{C}$  é o vetor quirais. A posição dos vetores  $\mathbf{K}$  em relação à zona de Brillouin do grafeno determina a estrutura eletrônica dos nanotubos. Se o diâmetro e a quiralidade forem tais que um dos valores permitidos para o vetor de onda coincida com o ponto  $K$  da zona de Brillouin do grafeno, então o tubo será metálico, caso contrário, será um semicondutor [64]. A Figura 4.5 mostra, para cada tipo de tubo, os vetores de onda permitidos e a zona de Brillouin do grafeno. Para o tubo armchair  $(4, 4)$ , a linha que passa pelo ponto  $\Gamma$  sempre cruza o ponto  $K$ , de modo que essa classe de tubo (armchair) sempre é metálica. No caso dos nanotubos  $(5, 3)$  e  $(7, 0)$ , as linhas que passam no ponto  $\Gamma$  não cruzam o ponto  $K$ , indicando que esse tubos serão semicondutores.

De forma geral, tubos zigzag e quirais serão metálicos se  $n - m = 3l$ , onde  $l$  é um inteiro qualquer, e semicondutores caso contrário, enquanto que tubos armchair serão sempre metálicos<sup>2</sup>. Este resultado, entretanto, só é exato para nanotubos de diâmetro grande. Para nanotubos de diâmetro pequeno ( $d_t < 1, 2nm$ ), efeitos de curvatura devem ser levados em conta [64].

<sup>2</sup>O modelo desenvolvido para descrever a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono é baseado na Teoria *Tight Binding*, e considera que os elétrons relevantes para o cálculo das propriedades eletrônicas são os elétrons  $\pi$  da camada de valência.

## Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

O processo de funcionalização consiste na ligação de elementos externos aos átomos superficiais do material, incorporando-se grupos funcionais que poderão alterar ou não a estrutura do mesmo [65]. Muito esforço tem sido direcionado na tentativa de modular de forma controlada as propriedades físico-químicas de nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno através de tal mecanismo.

Uma funcionalização pode ser covalente ou não covalente. A primeira, também conhecida como adsorção química, tem a característica de alterar as propriedades eletrônicas, e às vezes estruturais, tanto da molécula dopante quanto do nanotubo. A funcionalização não covalente, ou adsorção física, apresenta energias de adsorção, ou ligação, relativamente baixas, sendo o processo governado pelas interações de vdW. São essas interações que nos interessam aqui. Esse tipo de funcionalização tem a vantagem de alterar as propriedades eletrônicas do material sem modificar demais sua estrutura atômica. Isso permite que o processo seja quase totalmente reversível.

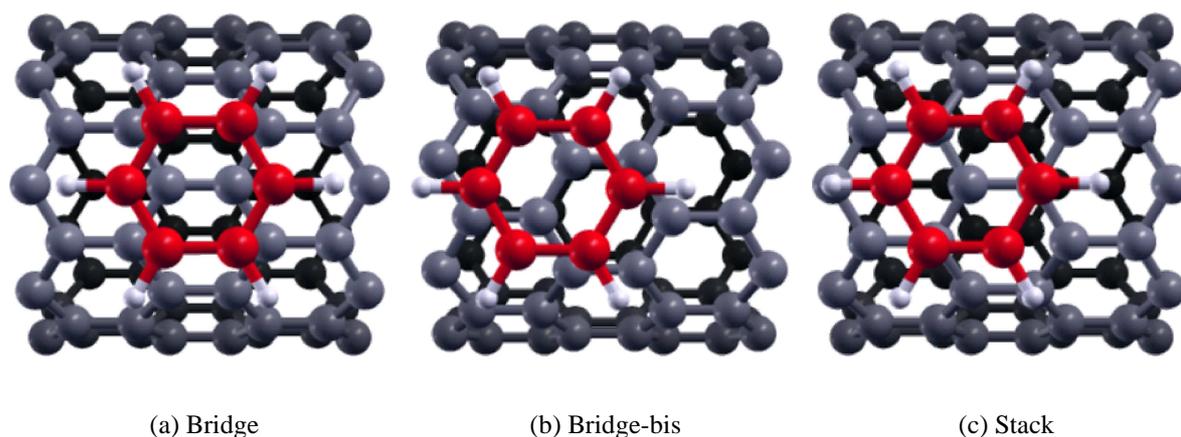
## 4.6 Aplicações

Nessa parte do trabalho, aplicamos o funcional vdW-DF para estudar interações de nanotubos com moléculas de benzeno, de  $O_2$ , e de silanos. O principal interesse nesse estudo é determinar as energias de ligação e a distância no qual essa energia é mínima. Para os cálculos da energia de ligação, utilizamos uma correção com orbitais fantasmas para evitar o erro BSSE, adotando o procedimento descrito no Capítulo 1, com as energias de ligação obtidas através da equação (1.78). A seguir, apresentamos os resultados e as discussões de cada aplicação.

### 4.6.1 Nanotubos e Benzeno

Um estudo detalhado sobre adsorção de moléculas de benzeno em nanotubos de carbono, utilizando um método DFT-LDA, com o programa SIESTA, foi realizado em 2005 por Charlier e Tournus [66]. Contudo, já sabemos que o LDA dá uma descrição errada das interações de vdW. Portanto, desejamos investigar quais mudanças devem ocorrer quando estudamos a interação entre esses dois sistemas utilizando o funcional vdW-DF.

Dessa forma, realizamos um estudo da adsorção de moléculas de benzeno em um nanotubo zigzag (9, 0) utilizando três configurações sugeridas na referência citada acima, e empregando os três funcionais: GGA, LDA e vdW-DF. A Figura (4.6) ilustra as três diferentes configurações. Em duas delas o centro do benzeno está acima de uma ligação, paralela ou não ao eixo do tubo, denominadas “bridge” (Figura 4.6(a)) ou “bridge-bis” (Figura 4.6(b)), respectivamente. A outra

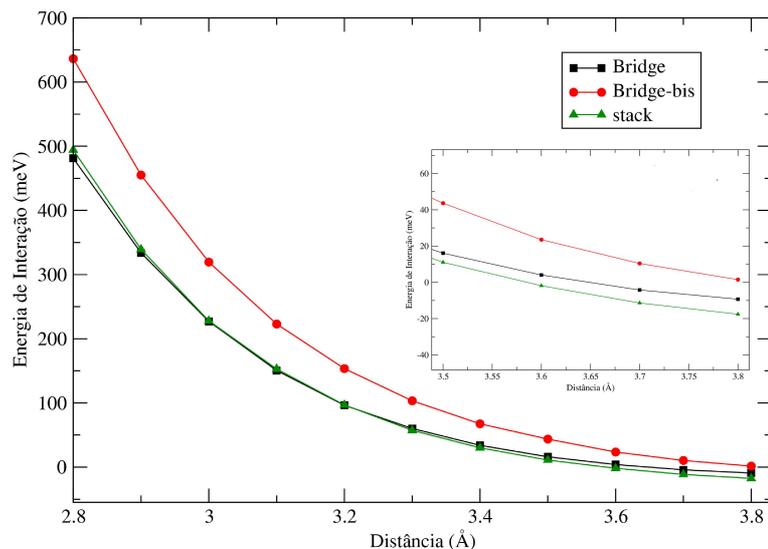


**Figura 4.6** Diferentes configurações consideradas para a adsorção de uma molécula de benzeno no nanotubo de carbono zigzag (9,0). Os átomos de carbono no benzeno são colocados em vermelhos para facilitar a visualização. Em branco estão os átomos de hidrogênio e os átomos de carbono no nanotubo estão em cinza.

configuração é denominada “stack”, e apresenta o centro do benzeno acima de um dos átomos de carbono, conforme Figura 4.6(c).

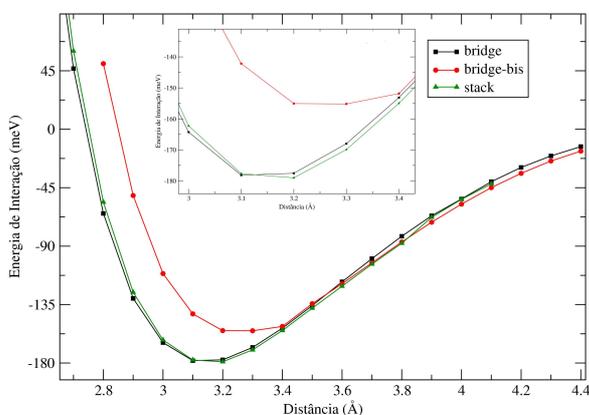
Os cálculos foram desenvolvidos utilizando uma base DZP e uma distância de 40 Å nas direções  $x$  e  $y$  entre as imagens. Na direção  $z$  (eixo do tubo), temos um parâmetro de rede de aproximadamente 8.63 Å, correspondendo a duas células unitárias do nanotubo zigzag. Utilizamos um *MeshCutoff* de 200Ry, com um *kgrid\_Monkhorst\_Pack* de  $1 \times 1 \times 8$ . Relaxamos a molécula de benzeno separadamente, com forças residuais menores que 15 meV/átomo e mantivemos a molécula fixa na adsorção no nanotubo.

As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram como varia a energia de adsorção em função da distância para cada configuração com os funcionais GGA, LDA e vdW-DF, respectivamente. Os resultados para o funcional GGA mostram distâncias de ligação muito grandes, com energias de ligação relativamente muito pequenas, conforme a Tabela 4.1. A ampliação no gráfico permite concluir que a configuração mais favorável seria a stack. Contudo, os resultados para este funcional não são confiáveis. Para o caso do LDA, temos que a configuração bridge mostra ser ligeiramente mais favorável para distâncias até 3.1 Å, sendo que depois a configuração stack passa a ser a mais favorável. A diferença de energia entre essas duas configurações é da ordem de  $10^{-2}$  eV até 2.7 Å, e de  $10^{-3}$  eV a partir disso. Para determinar a energia de ligação e a distância de equilíbrio, em todos os casos, utilizamos um ajuste com a equação de Murnaghan. Dessa forma, conforme a Tabela 4.1, a energia de ligação da configuração bridge é maior que a da stack por 2 meV. A maior estabilidade dessa configuração está em acordo com os resultados da referência [66]. Uma comparação entre nossos dados LDA com os da referência [66] mostra que o erro relativo entre os dois cálculos não passa de 1.6% para as distâncias. Para energia

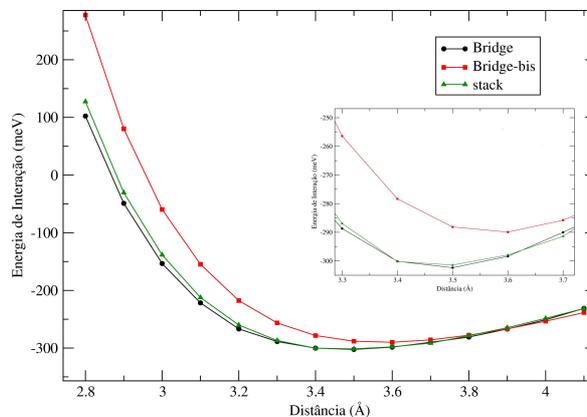


**Figura 4.7** Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional GGA. As três configurações são plotadas para comparação.

de ligação, a configuração bridge-bis apresenta um erro de aproximadamente 14%, e, nas outras configurações, de 7.5%. Tal diferença de energia pode estar relacionada com o *MeshCutoff* utilizado, que é de 80Ry na referência [66].



**Figura 4.8** Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional LDA. As três configurações são plotadas para comparação.



**Figura 4.9** Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional vdW-DF. As três configurações são plotadas para comparação.

Os resultados para o funcional vdW-DF confirmam o favorecimento da configuração bridge. Contudo, a energia de ligação e a distância de equilíbrio são muito maiores que no caso LDA. A curva de interação mostra que até a distância de 3.3 Å, a configuração bridge é mais favorável. A diferença de energia é da ordem de  $10^{-2}$  eV até 3 Å, mas não passa de  $10^{-3}$  eV a partir disso.

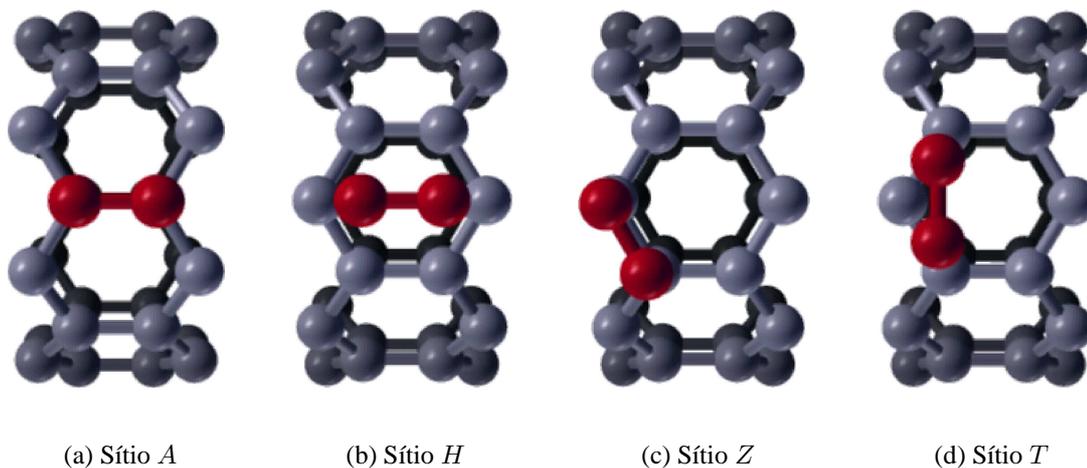
**Tabela 4.1** Energia de ligação ( $E_b$ ) em meV e a respectiva distância  $d_{min}$  em Å para os diversos funcionais e configurações para adsorção de benzeno no nanotubo zigzag (9,0).

	vdW-DF		GGA		LDA		LDA <sup>a</sup>	
	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$
Bridge	3.52	306	4.04	13	3.15	181	3.20	196
Bridge-bis	3.58	290	4.11	9	3.26	157	3.27	182
Stack	3.50	302			3.16	179	3.21	191

<sup>a</sup> Referência [66]

#### 4.6.2 Nanotubos e Oxigênio

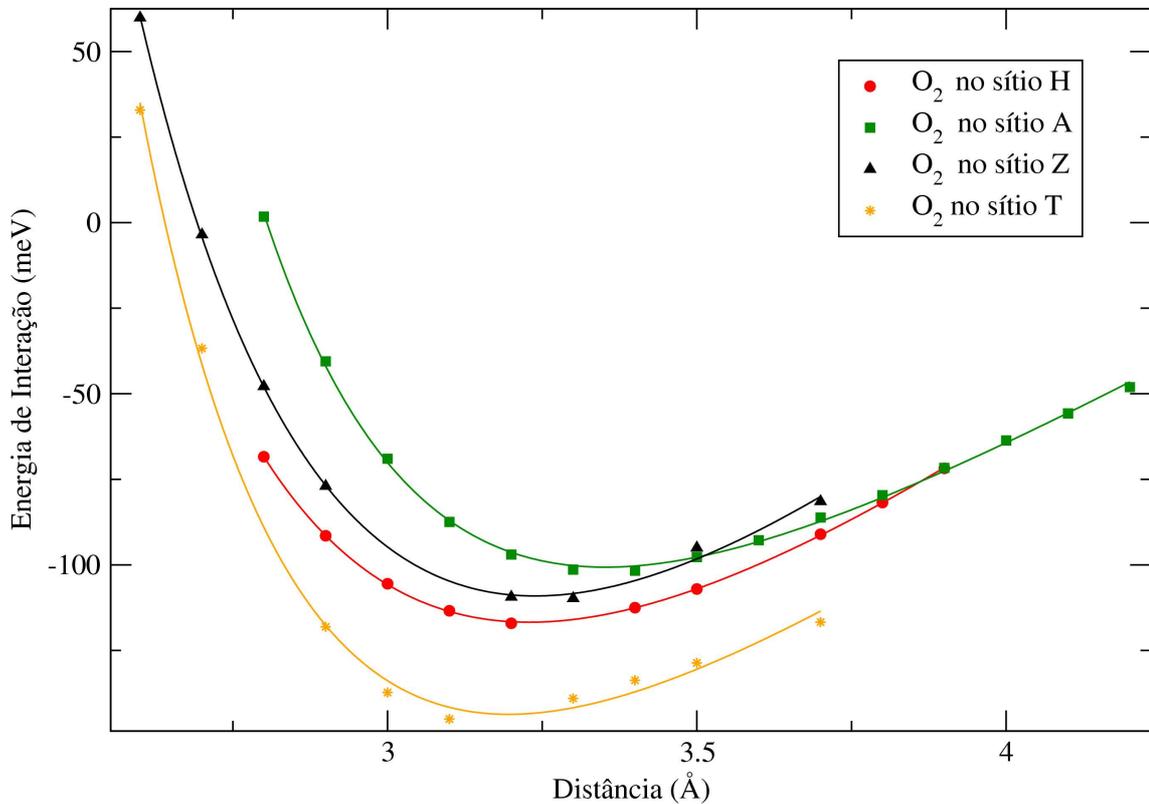
Estudamos o comportamento da adsorção de moléculas de  $O_2$  em diferentes sítios nos nanotubos de carbono, e calculamos as energias de ligação correspondentes. A Figura 4.10 mostra as diferentes configurações consideradas nesse estudo, seguindo a referência [67]. Em cima de uma ligação  $C - C$ , paralela ao eixo do tubo, temos o sítio  $A$  (Figura 4.10(a)); acima do centro do hexágono do nanotubo e paralelo ao seu eixo, temos o sítio  $H$  (Figura 4.10(b)). Temos ainda o sítio  $Z$ , com a molécula de  $O_2$  em cima de uma ligação zigzag do tubo, e o sítio  $T$ , no qual a molécula está perpendicular ao eixo do tubo e acima de duas ligações zigzag adjacentes (Figuras 4.10(c) e 4.10(d) respectivamente).



**Figura 4.10** Diferentes sítios de adsorção consideradas para a adsorção do  $O_2$  no nanotubo de carbono zigzag (8,0).

Os cálculos desenvolvidos para este estudo foram realizados com uma base DZP, utilizando um *MeshCutoff* de 200Ry, com o funcional vdW-DF. A distância entre as imagens nas direções  $x$  e  $y$  é de 35 Å, e na direção do tubo utilizamos o valor correspondente ao parâmetro de rede  $c$  de uma célula unitária do nanotubo zigzag (8,0), que é de 4.31 Å. Utilizamos um *kgrid\_Monkhorst\_Pack* de  $1 \times 1 \times 20$ . Para calcular a energia de interação entre o tubo e a mo-

lécua  $O_2$ , relaxamos completamente o nanotubo (8,0) e o  $O_2$  separadamente. O comprimento de ligação entre os átomos de oxigênio é de aproximadamente 1.24 Å, resultado em um erro de aproximadamente 2.5% em relação ao comprimento experimental de 1.207 Å [13]. Calculamos as energias totais mantendo a molécula de  $O_2$  fixa em todas as configurações.



**Figura 4.11** Curva de energia de interação para adsorção da molécula de  $O_2$  no nanotubo de carbono zigzag (8,0) como função da distância, para o funcional vdW-DF e os vários sítios.

Os resultados podem ser vistos na Figura 4.11. A molécula de oxigênio liga-se no tubo com energias de adsorção de 101, 117, 109 e 144 meV, com distâncias ótimas de 3.35, 3.23, 3.24 e 3.13 Å, para os sítios A, H, Z e T, respectivamente, conforme a Tabela 4.2. Isso mostra que o sítio mais favorável para adsorção da molécula no nanotubo é o sítio T. Note que encontramos distâncias de equilíbrio sistematicamente maiores e energias de ligação menores relativamente aos cálculos GGA com uma correção empírica apresentadas na referência [67]. As diferenças chegam a 0.54 Å para  $d_{min}$  do sítio Z e 49 meV para  $E_b$  no sítio Z. Uma comparação direta da configuração A com a referência [13] mostra que esta superestima a energia de ligação e subestima a distância. Os resultados na Tabela 4.2 mostrados para referência [67] são realizados com uma célula unitária do nanotubo que é o dobro da que utilizamos. Referem-se a cálculos com GGA com correção de vdW na energia do tipo  $E_{vdW} = \sum_{ij} C_{6ij}/r_{ij}^6$ , onde  $r_{ij}$  é a distância entre um átomo de O e um de C. Nenhuma função de corte é utilizada nesses cálculos, de forma que pode existir uma dupla contagem das interações.

**Tabela 4.2** Energia de ligação  $E_b$  de uma molécula de  $O_2$  em meV calculada para os diferentes sítios do nanotubo (8, 0) e a distância obtida para essa energia  $d_{min}$  em Å. Os resultados da referência [13] foram obtidos utilizando duas células unitárias do nanotubo.

	A		H		Z		T	
	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$
vdW-DF	3.35	101	3.23	117	3.24	109	3.20	144
LDA <sup>a</sup>	2.70	250						
GGA + vdW <sup>b</sup>	2.90	120	2.89	159	2.70	158	3.17	191

<sup>a</sup> Referência [13] <sup>b</sup> Referência [67]

### 4.6.3 Grafeno e Adenina

Como exemplo da adsorção de moléculas em superfícies, revisamos a adsorção de uma única molécula orgânica, a adenina (Figura 4.13), no grafeno. A adenina é uma molécula que têm um papel importante na bioquímica. Na síntese de proteínas, participa como um componente químico do DNA, formando par com a timina. A supercélula do grafeno possui 140 átomos de carbono, e é escolhida assim para que as interações entre as imagens da molécula sejam desprezíveis. Realizamos, então, os cálculos da energia de interação como função da distância entre a molécula e o grafeno, e determinamos a distância de equilíbrio e a energia de ligação.

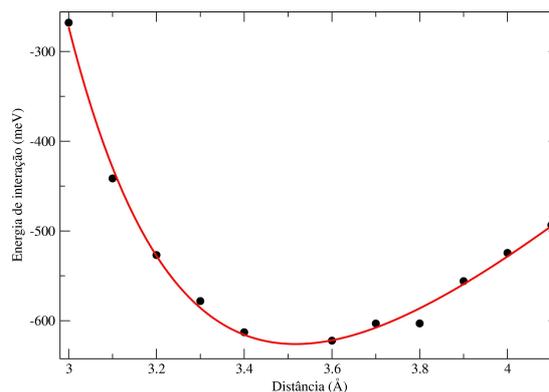
Nossos cálculos foram desenvolvidos utilizando uma base DZP, um *MeshCutoff* de 200Ry, com um *Kgrid\_cutoff* de 20 Å. Para manter a distância fixa entre o grafeno e a adenina, em cada cálculo fizemos a componente  $z$  da força nula para todos os átomos. O critério de convergência na força é de 0.025 eV/Å.

A Figura 4.12 mostra a curva de energia de interação como função da distância entre o grafeno e a adenina. A Tabela 4.3 resume os resultados para energia de ligação e distância de equilíbrio. Na tabela, também estão exibidos os resultados para GGA, LDA e GGA+vdW do trabalho de Ortmann *et al.* [68], e vdW-DF de Langreth *et al.* [1]. Os resultados encontrados mostram concordância com os recentes trabalhos com o mesmo funcional para a distância de equilíbrio. Para energia de ligação temos uma diferença de 10%. Resultados experimentais [68, 69] mostram que a adenina se condensa em uma monocamada, espontaneamente, quando um substrato de grafite é colocado em contato com a solução aquosa de *NaCl* com adenina. A espessura da monocamada é de cerca de 3 Å, perto dos resultados obtidos. É notório, na tabela, a dificuldade do GGA na descrição do sistema, bem como a subestimação de  $E_b$  no cálculo LDA.

Métodos	$d_{min}$	$E_b$
vdW-DF <sup>a</sup>	3.52	0.63
GGA <sup>b</sup>	4.0	0.07
GGA+vdW <sup>b</sup>	3.4	1.09
LDA <sup>b</sup>	3.1	0.46
vdW-DF <sup>c</sup>	3.5	0.7
Experimental <sup>d</sup>	3	

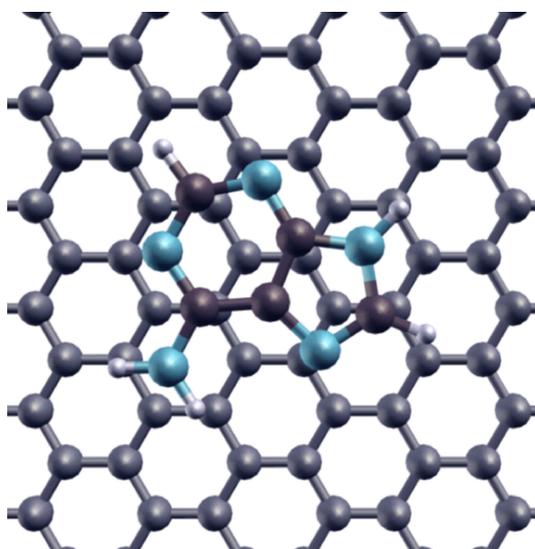
<sup>a</sup>Este trabalho <sup>b</sup>Referência [68] <sup>c</sup>Referência [1]

<sup>d</sup>Referência [69]



**Tabela 4.3** Energia de ligação  $E_b$  em eV e a distância  $d_{min}$  em Å.

**Figura 4.12** Energia de interação entre o grafeno e a adenina.

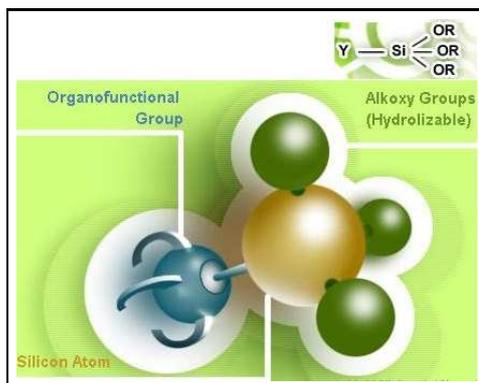


**Figura 4.13** Adenina adsorvida numa folha de grafeno. O átomo de nitrogênio está em azul, hidrogênio em branco. Na adenina, os átomos de carbono estão mais escuros que no grafeno pra facilitar a identificação.

#### 4.6.4 Nanotubos e Silanos

Silanos organofuncionais são moléculas que consistem de um silício ligado a dois grupos de átomos diferentes: um grupo inorgânico (alkoxi-OR) e um orgânico (OF), como mostra a Figura 4.14. O grupo alkoxi contém um átomo de *O* ligado a um alquilo ( $C_nH_{2n+1}$ ), como por exemplo  $OCH_3$  ou  $OC_2H_5$ . Já o grupo organofuncional pode conter grupos como os aminos, epóxi, vinil, phenyl, etc. As funções reativas do silício nos silanos são ativadas principalmente quando expostas à água ou umidade. Essa reatividade pode ser ajustada pela natureza do grupo organofuncional e pelo tipo do grupo alkoxi. Os silanos aminos e epóxi são usados como promotores de aderência entre materiais inorgânicos e polímeros orgânicos, enquanto os silanos

vinil são usados como agentes de secagem, para remover a umidade aprisionada em ambientes.



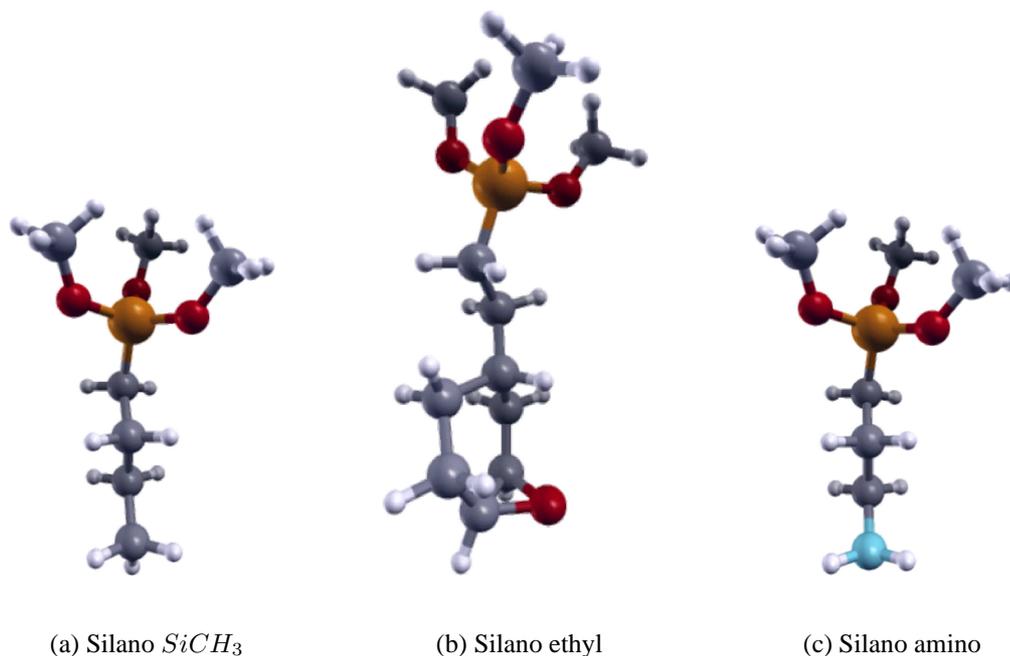
**Figura 4.14** Silano composto pelo átomo de silício, e os grupos organofuncional e alkoxi [11]

Os silanos organofuncionais tem sido empregados como seletores de nanotubos semicondutores ou metálicos. Em estudo recente, Melburne et al [70] realizaram experimentos com silanos aminos e phenyl para construir transistores de filmes finos com SWNT. A principal meta desse trabalho é construir monocamadas de nanotubos, os quais possam ser controlados o alinhamento, a quiralidade, e a densidade desses nanotubos durante a fabricação. Os aminosilanos são usados porque eles melhoram a absorção de nanotubos, e melhoram o desempenho de transistores de filmes-finos de SWNT isolados. Além disso, teoria e experimento têm mostrado que moléculas aromáticas, como os silanos terminados em phenyl, interagem e ligam seletivamente em nanotubos SWNT metálicos, enquanto os silanos terminados em amino selecionam semicondutores [70].

Nessa parte do trabalho, investigamos a adsorção de três tipos de silanos em um nanotubo semicondutor (10,0) com diâmetro de 7.90 Å, e em outro metálico (6,6) com diâmetro de 8.18 Å. Consideramos para os nanotubos zigzag (10,0) três células unitárias, equivalentes à uma periodicidade na direção do eixo do tubo de 12.95 Å. Para o nanotubo armchair (6,6) consideramos cinco células unitárias, com uma periodicidade de 12.50 Å. Nos dois casos, a célula do nanotubo tem 120 átomos.

A Figura 4.15 mostra os três tipos de silanos considerados. Todos possuem um grupo alcoxí do tipo  $OCH_3$ , diferenciando-se apenas pelo grupo organofuncional. Na Figura 4.15(a), temos um silano no qual o grupo OF é dado por uma cadeia de átomos de carbono ligado a dois hidrogênios, e o final da cadeia é terminado em  $CH_3$ . Denominaremos esse silano de  $SiCH_3$ . Na Figura 4.15(b), temos um silano com dois  $CH_2$  mais um benzeno ligado a um átomo de O descrito na referência [71] como (Trimethoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane). Denominaremos-lo simplesmente por ethyl. E, por fim, o silano na Figura 4.15(c), terminano

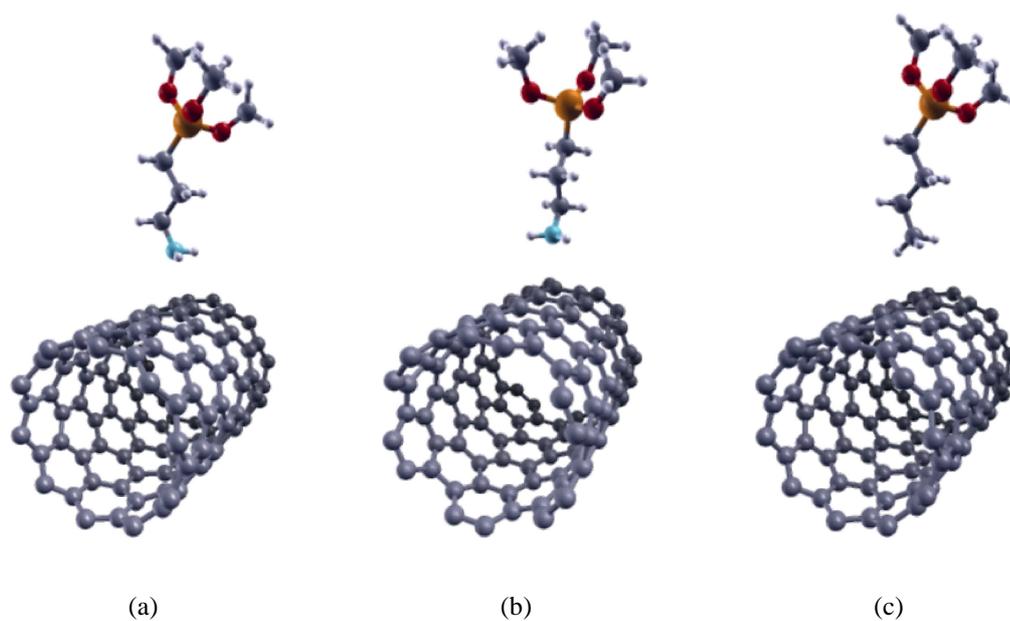
em um grupo amina e denominado (3-Aminopropyl)trimethoxysilane, que chamaremos amino.



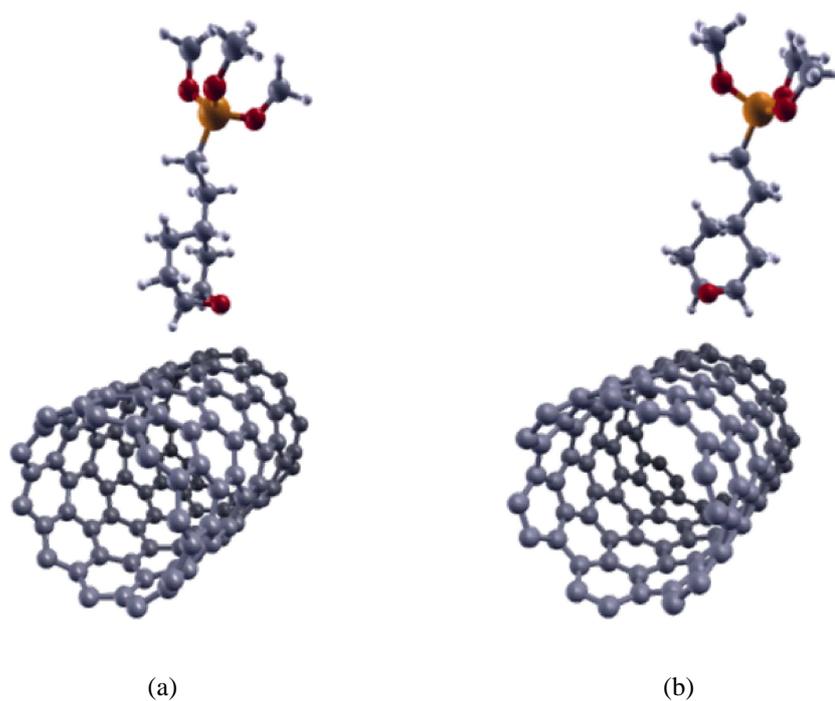
**Figura 4.15** Diferentes tipos de silanos considerados na adsorção nos nanotubos zigzag (10,0) e armchair (6,6). Átomos de oxigênio em vermelho, silício em laranja, carbono em cinza, hidrogênio em branco e nitrogênio em azul claro.

A energia de interação foi calculada como função da distância para os três tipos de silanos, sendo que para os silanos amino e ethyl fizemos os cálculos para os dois tipos de nanotubos, armchair e zigzag, e para o silano  $SiCH_3$  fizemos apenas para o nanotubo zigzag. Apenas uma configuração foi utilizada em todos os cálculos. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as configurações de interação entre os silanos e nanotubos. Em todos os casos, o silano está acima do centro do hexágono do tubo, aproximadamente no meio deste. Para calcular a energia de interação para cada distância, mantivemos a componente  $z$  da força nula em todos os átomos. Os cálculos foram desenvolvidos utilizando uma base DZP, uma distância maior que 36 Å nas direções  $x$  e  $y$  entre as imagens, um *MeshCutoff* de 200Ry, e a estrutura foi relaxada até que as forças residuais fossem menor que 0.1 Å.

A Figura 4.18 mostra as curvas de energia de interação computadas para os silanos sobre os nanotubos armchair (6,6) e zigzag (10,0). É possível notar que as curvas para os nanotubos zigzag interagindo com os silanos amino e ethyl estão abaixo das curvas para os nanotubos armchair. Isso indica que esses silanos são quiralmente seletivos, ou seja, se ligam mais fortemente a um tipo específico de nanotubo. De fato, a adsorção do silano amino no SWNT semiconductor (10,0) ( $E_b = 164$  meV) é 34 meV mais forte do que ( $E_b = 130$  meV) no SWNT metálico



**Figura 4.16** Configurações consideradas para a adsorção de um silano nos nanotubos de carbono. Em (a) temos o silano amino com o nanotubo (10,0), em (b) o mesmo silano com o nanotubo (6,6), e em (c) temos o silano  $\text{SiCH}_3$  com o tubo (10,0)



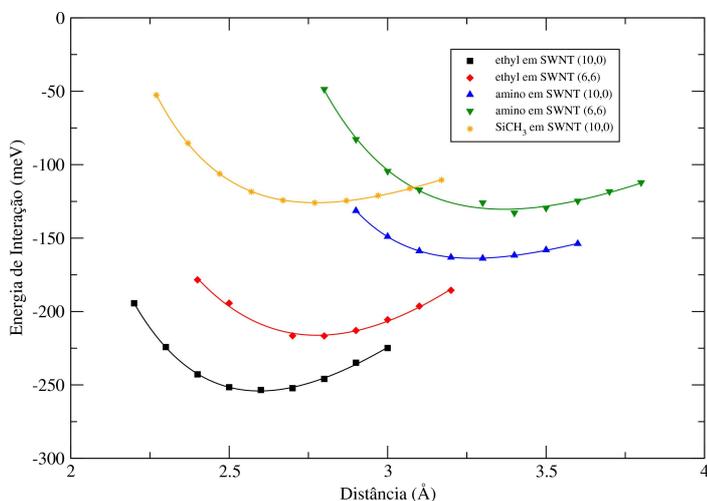
**Figura 4.17** Configurações consideradas para a adsorção do silano ethyl nos nanotubos de carbono. Em (a) temos o nanotubo (10,0), em (b) o nanotubo (6,6)

(6, 6) (ver Tabela 4.4). A distância de equilíbrio é similar nos dois casos. A conclusão de uma adsorção maior nos nanotubos semicondutores para o silano amino está de acordo com os re-

sultados experimentais [70] discutidos anteriormente. Para o silano ethyl, temos uma diferença de energia de ligação de 38 meV, sendo também maior no caso SWNT semicondutor (10,0). A diferença na distância de equilíbrio é de 0.18 Å, sendo a menor distância dada também para o nanotubo semicondutor. Comparando a adsorção do silano  $SiCH_3$  com os outros silanos, este é o que apresenta a menor energia de adsorção, de 126 meV, a uma distância de 2.77 Å, enquanto o silano ethyl é o que apresenta maior adsorção entre os três.

**Tabela 4.4** Energia de ligação  $E_b$  em meV e a distância de equilíbrio  $d_{min}$  em Å.

	vdW-DF		GGA	
	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$
CNT (10,0)				
amino	3.27	164	3.63	14
$SiCH_3$	2.77	126	3.19	17
ethyl	2.60	254	2.95	13
CNT (6,6)				
amino	3.37	130		
ethyl	2.78	216		



**Figura 4.18** Energia de interação calculada entre os silanos:  $SiCH_3$ , amino e ethyl, e os nanotubos zigzag (10,0) e armchair (6,6).

# TRABALHOS EM ANDAMENTO E PERSPECTIVAS

*Imaginar a existência ou as propriedades de objetos que ainda estão além de nosso conhecimento (...) eis a forma de inteligência intuitiva à qual, graças a homens como Dalton e Boltzmann, nós devemos a atomística (...).*

— JEAN PERRIN

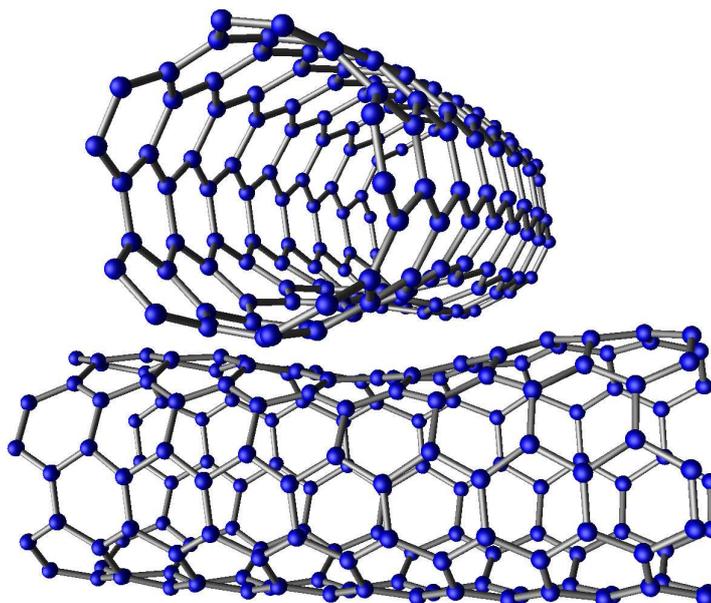
*Feliz daquele capaz de entender as causas das coisas.*

— VIRGÍLIO

Passamos agora a discutir alguns temas que estamos investigando com as metodologias abordadas nesta dissertação, e cujos desenvolvimentos colocamos como perspectivas para trabalhos futuros.

Ao longo dessa dissertação, tratamos principalmente da interação não covalente entre nanoestruturas e moléculas. Um outro tipo de sistema bastante importante é aquele no qual nanoestruturas interagem entre si por meio de forças de van der Waals. Como exemplo, citamos uma junção de nanotubos cruzados depositados sobre um substrato, como ilustrado na Figura 5.1. A física por trás dessa estrutura [72] é que o substrato interage com os nanotubos, pressionando um contra o outro, e produzindo uma diminuição da distância de contato e uma consequente deformação nessa região. Se contatos são estabelecidos nas extremidades do nanotubo, então pode-se mostrar que a corrente que circula em um deles pode passar para o outro em virtude das mudanças estruturais geradas pelas interações não covalentes. Podemos imaginar outros sistemas similares e potencialmente interessantes. Por exemplo, é sabido que uma dupla camada de grafeno é uma estrutura de gap nulo, mas que pode tornar-se semicondutora se uma assimetria entre camadas é provocada, o que pode ser obtido, por exemplo, através da aplicação de um campo elétrico transversal [73].

Suponhamos agora que essa dupla camada é depositada sobre uma rede de nanotubos de carbono. A Figura 5.2 ilustra uma supercélula capaz de descrever esse sistema, na qual fizemos



**Figura 5.1** Relaxação estrutural de nanotubos cruzados [12].

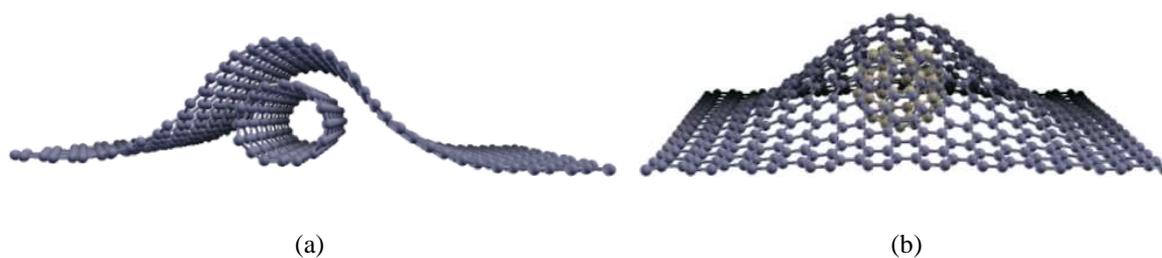
uso de um nanotubo  $(8, 0)$ . Nossa idéia é verificar a possível modulação da estrutura eletrônica da dupla camada que poderia ser induzida por efeitos de deformação e pela interação de van der Waals diferenciada entre cada camada e o nanotubo. Antes de partir para o estudo desse



**Figura 5.2** Dupla camada de grafeno depositada sobre uma rede de nanotubos de carbono.

sistema, propomos a investigação de estruturas mais simples, como uma camada de grafeno depositada sobre o nanotubo ou sobre uma molécula de  $C_{60}$ . Devido às condições periódicas de contorno, a deposição, na verdade, é sobre uma rede de nanotubos ou um filme de  $C_{60}$ . A Figura 5.3 ilustra as geometrias para esses cálculos (a célula foi expandida na parte (a)).

A seguir discutimos alguns resultados preliminares para a estrutura mostrada na Figura 5.4. Empregamos o funcional vdW-DF discutido no capítulo 4, e uma base DZP foi usada na expansão dos orbitais de Kohn-Sham. Os átomos destacados em vermelho são mantidos fixos nos cálculos. A relação estrutural levou a uma distância mínima entre os átomos do grafeno e do nanotubo de  $3.08 \text{ \AA}$ . A estrutura de bandas mostrada na Figura 5.5 permite o reconhecimento das contribuições individuais do grafeno e do nanotubo. Note que, devido a supercélula usada,



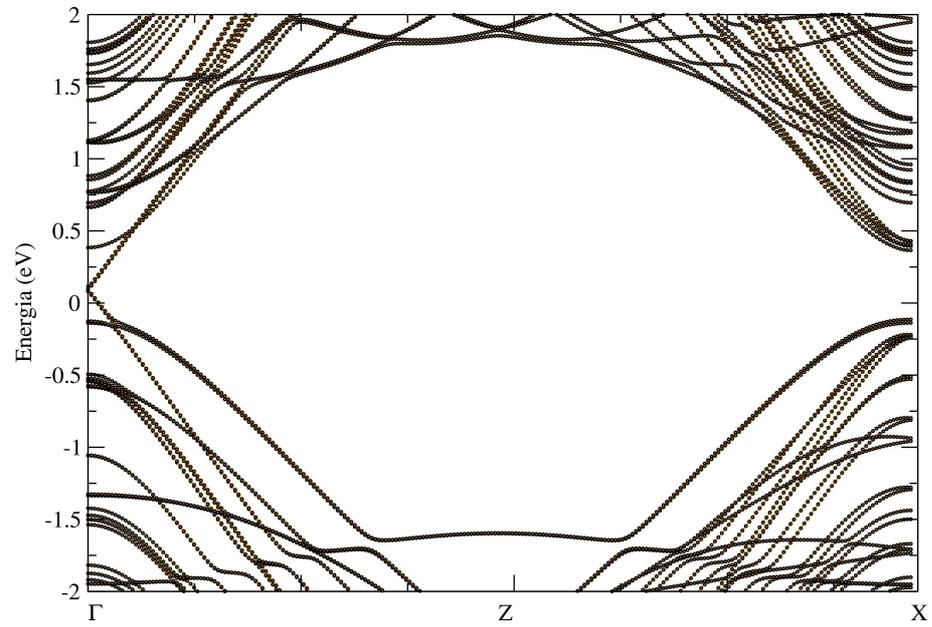
**Figura 5.3** (a) Uma camada de grafeno depositado sobre o nanotubo de carbono e (b) grafeno depositado sobre uma molécula de  $C_{60}$ .

o ponto  $K$  da zona de Brillouin do grafeno, onde as bandas se tocam e levam à descrição do material com um semimetal, aparece agora em  $K = 0$ . Nesse ponto, vemos um deslocamento em relação ao nível de Fermi (definido como o zero da escala vertical), o que reflete uma pequena transferência de carga (0.046 elétron) entre as estruturas e uma consequente variação nas bandas. Esse resultado é animador para a idéia de modulação da estrutura eletrônica da dupla camada quando esta é depositada sobre o nanotubo.

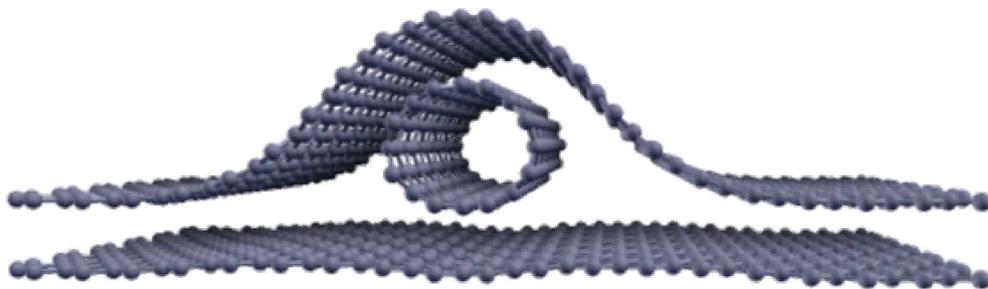


**Figura 5.4** Supercélula relaxada para a camada de grafeno depositada no nanotubo de carbono. Os átomos destacados em vermelho são mantidos fixos nos cálculos.

Outra estrutura que consideramos consiste em um nanotubo  $(8, 0)$  sobre o grafeno e uma segunda camada de grafeno depositada sobre o nanotubo, como mostra a geometria inicial (não relaxada) apresentada na Figura 5.6. Resultados preliminares indicam a abertura de um gap nesse caso e uma ligeira deformação no tubo. Os cálculos para o grafeno sobre  $C_{60}$  e da dupla camada sobre o nanotubo ainda estão em andamento.



**Figura 5.5** Estrutura de bandas do sistema grafeno-tubo dada pela Figura 5.4



**Figura 5.6** Um nanotubo sobre o grafeno e uma segunda camada de grafeno depositada sobre o nanotubo.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

*Mesmo que se compreenda que o significado de um conceito jamais será definido com precisão absoluta, alguns conceitos são parte integrante dos métodos da ciência, pelo fato de representarem, pelo menos por algum tempo, o resultado final do desenvolvimento do pensamento humano desde um passado assaz remoto; eles podem mesmo ter sido herdados e são, qualquer que seja o caso, instrumentos indispensáveis na execução do trabalho científico em nosso tempo.*

— WERNER HEISENBERG

O objetivo desta dissertação foi o estudo da incorporação de forças de van der Waals no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Mostramos que uma implementação semiempírica no programa SIESTA produz resultados satisfatórios quando aplicada à interação entre moléculas e sistemas tipo grafite. Vimos também os passos para uma construção rigorosa de um funcional de troca e correlação adequado ao problema. Nessa construção, ficou evidenciado a importância por trás de grandezas físicas, como a constante dielétrica e a função resposta da densidade. Analisamos também a implementação já existente desse funcional no programa SIESTA em cálculos de interação de nanotubos e grafeno com outras moléculas, e obtivemos, sistematicamente, uma descrição mais adequada que a de outros funcionais, como o GGA. Por fim, propomos a investigação de uma possível modulação das propriedades eletrônicas de uma dupla camada de grafeno ao interagir não covalentemente com outras nanoestruturas como uma aplicação interessante das metodologias discutidas.

## Referências Bibliográficas

- [1] D C Langreth, B I Lundqvist, S D Chakarova-Kack, V R Cooper, M Dion, P Hyldgaard, A Kelkkanen, J Kleis, Lingzhu Kong, Shen Li, P G Moses, E Murray, A Puzder, H Rydberg, E Schroder, and T Thonhauser. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084203 (15pp), 2009.
- [2] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [3] Marcio Luiz Colussi. Estudo teórico da estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos em nanotubos de gan. Mestre em física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.
- [4] R. W. Godby and P. García-González. Density functional theories and self-energy approaches. In Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, and M. A. L. Marques, editors, *A Primer in Density Functional Theory (Lecture Notes in Physics vol. 620)*. Springer, Heidelberg, 2003.
- [5] James R Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8):R33–R50, 2000.
- [6] Eunja Kim and Changfeng Chen. Calculation of bulk modulus for highly anisotropic materials. *Physics Letters A*, 326(5-6):442 – 448, 2004.
- [7] T. Thonhauser, Valentino R. Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, and David C. Langreth. Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(12):125112, 2007.
- [8] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3):183–191, March 2007.
- [9] S Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, Nov 1991.
- [10] Renju Zacharia. *Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces*. doctor rerum naturalium, Fachbereich Chemie der Freien Universit Berlin, Índien, May 2004.

- [11] Disponível em: <http://www.specialchem4adhesives.com/tc/silanes/index.aspx?id=chemistry>.
- [12] Young-Gui Yoon, Mario S. C. Mazzoni, Hyoung Joon Choi, Jisoon Ihm, and Steven G. Louie. Structural deformation and intertube conductance of crossed carbon nanotube junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 86(4):688–691, Jan 2001.
- [13] Seung-Hoon Jhi, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen. Electronic properties of oxidized carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85(8):1710–1713, Aug 2000.
- [14] HW KROTO, JR HEATH, SC OBRIEN, RF CURL, and RE SMALLEY. C-60 - BUCKMINSTERFULLERENE. *NATURE*, 318(6042):162–163, 1985.
- [15] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, C. Langreth, and B. I. Lundqvist. van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Letters*, 92(24):246401, 2004.
- [16] Maxime Dion. *Van der Waals Forces in Density Functional Theory*. Doctor of philosophy, The State University of New Jersey, New Brunswick, New Jersey, May 2004. <http://www.physics.rutgers.edu/~dionmax/>.
- [17] Henrik Rydberg. *Nonlocal Correlations in Density Functional Theory*. Doctor of philosophy, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Department of Applied Physics, Goteborg, Sweden, 2001. <http://fy.chalmers.se/OLDUSERS/hery/>.
- [18] W. Kohn, Y. Meir, and D. E. Makarov. van der waals energies in density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4153, 1998.
- [19] Guillermo Roman-Perez and Jose M. Soler. Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes, 2008. <http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:0812.0244>.
- [20] Masayuki Hasegawa and Kazume Nishidate. Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Phys. Rev. B*, 70(20):205431, Nov 2004.
- [21] Masayuki Hasegawa, Kazume Nishidate, and Hiroshi Iyetomi. Energetics of interlayer binding in graphite: The semiempirical approach revisited. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(11):115424, 2007.
- [22] F. Ortmann, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt. Attracted by long-range electron correlation: Adenine on graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 95(18):186101, Oct 2005.
- [23] F. Ortmann, F. Bechstedt, and W. G. Schmidt. Semiempirical van der waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(20):205101, 2006.

- [24] Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [25] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [26] S. M. Blinder. Basic concepts of self-consistent-field theory. *American Journal of Physics*, 33(6):431–443, June 1965.
- [27] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Clarendon Press, New York, Oxford, 1989.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [30] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1343, 2006.
- [31] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10):5048–5079, May 1981.
- [32] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566–569, Aug 1980.
- [33] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, Nov 1979.
- [34] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, May 1982.
- [35] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, Apr 1990.
- [36] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, Jan 1991.
- [37] D. Sánchez-Portal et al. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5):453, 1997.
- [38] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, 2002.

- [39] Andrew Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd Edition)*. Prentice Hall, March 2001.
- [40] D. Langbein. Theory of van der waals attraction. In *Springer Tracts in Modern Physics Vol. 72*. Springer, Berlin, 1974.
- [41] H. Margenau. Van der waals forces. *Rev. Mod. Phys.*, 11(1):1–35, Jan 1939.
- [42] H. Margenau and N. R. Kestner. *Theory of Intermolecular Forces*. Pergamon Press, New York, 1971.
- [43] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Frank Laloe. *Quantum Mechanics (2 vol. set)*. Wiley-Interscience, October 2006.
- [44] E. Zaremba and W. Kohn. Van der waals interaction between an atom and a solid surface. *Phys. Rev. B*, 13(6):2270–2285, Mar 1976.
- [45] Qin Wu and Weitao Yang. Empirical correction to density functional theory for van der waals interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 116(2):515–524, 2002.
- [46] Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. van der waals interactions in density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 76(1):102–105, Jan 1996.
- [47] N. A. Lima and M. J. Caldas. Long range van der waals density functional: Dimers involving alkali-metal, alkaline-earth-metal, and noble-gas atoms. *Phys. Rev. B*, 72(3):033109, Jul 2005.
- [48] Thomas A. Haldren. Representation of van der waals (vdw) interactions in molecular mechanics force fields: Potential forma, combinations rules, and vdw parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:7827–7843, 1992.
- [49] David P. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready reference book of chemical physical data*. CRC PRESS, 84 edition, 2003.
- [50] Marcus Elstner, Pavel Hobza, Thomas Frauenheim, Sándor Suhai, and Efthimios Kaxiras. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. *The Journal of Chemical Physics*, 114(12):5149–5155, 2001.
- [51] Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, January 1976.
- [52] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud. Graphite interplanar bonding: Electronic delocalization and van der waals interaction. *EPL (Europhysics Letters)*, 28(6):403–408, 1994.

- [53] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hylgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for layered structures. *Phys. Rev. Lett.*, 91(12):126402, Sep 2003.
- [54] L. A. Girifalco and R. A. Lad. Energy of cohesion, compressibility, and the potential energy functions of the graphite system. *The Journal of Chemical Physics*, 25(4):693–697, 1956.
- [55] Lorin X. Benedict, Nasreen G. Chopra, Marvin L. Cohen, A. Zettl, Steven G. Louie, and Vincent H. Crespi. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. *Chemical Physics Letters*, 286(5-6):490 – 496, 1998.
- [56] Renju Zacharia, Hendrik Ulbricht, and Tobias Hertel. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 69(15):155406, Apr 2004.
- [57] F. D. MURNAGHAN. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30:244–247, 1944.
- [58] A. Postnikov. Fit to the murnaghan equation of state. [http://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Software/mur\\_fit.f](http://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Software/mur_fit.f).
- [59] Takeshi Sato, Takao Tsuneda, and Kimihiko Hirao. A density-functional study on pi-aromatic interaction: Benzene dimer and naphthalene dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 123(10):104307, 2005.
- [60] E. Arunan and H. S. Gutowsky. The rotational spectrum, structure and dynamics of a benzene dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 98(5):4294–4296, 1993.
- [61] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Bando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356:776, 1992.
- [62] Odair Pastor Ferreira. Nanotubos de carbono: preparação e caracterização, abril 2003. Esta monografia corresponde ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado de Odair Pastor Ferreira, apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, em abril de 2003, tendo a banca sido constituída pelos Profs. Drs.: Yoshitaka Gushiken (IQ Unicamp), Eduardo Joaquim de Souza Vichi (IQ Unicamp) e Maria do Carmo Gonçalves (IQ Unicamp).
- [63] Rodrigo B. Capaz and Hélio Chacham. Nanotubos e a nova era do carbono. *Revista Ciência Hoje*, 33(198):20–27, oct 2003.

- [64] Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni. *Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Carbono*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais - Brasil, Maio 1999. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.
- [65] Alice Gonçalves Osorio. Funcionalização de nanotubos de carbono e sua utilização como reforço em matriz de hidroxiapatita. Mestre em física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [66] F. Tournus and J.-C. Charlier. Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71(16):165421, Apr 2005.
- [67] S. Dag, O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci. Oxygenation of carbon nanotubes: Atomic structure, energetics, and electronic structure. *Phys. Rev. B*, 67(16):165424, Apr 2003.
- [68] F. Ortmann, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt. Attracted by long-range electron correlation: Adenine on graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 95(18):186101, Oct 2005.
- [69] N. J. Tao and Z. Shi. Monolayer guanine and adenine on graphite in nacl solution: A comparative stm and afm study. *The Journal of Physical Chemistry*, 98:1464–1471, 1994.
- [70] Melburne C. LeMieux, Mark Roberts, Soumendra Barman, Yong Wan Jin, Jong Min Kim, and Zhenan Bao. Self-sorted, aligned nanotube networks for thin-film transistors. *Science*, 321(5885):101, 2008. DOI: 10.1126/science.1156588.
- [71] Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/>.
- [72] M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Young-Gui Yoon, M. S.C. Mazzoni, Hyounghoon Choi, Jisoon Ihm, Steven G. Louie, A. Zettl, and Paul L. McEuen. Crossed Nanotube Junctions. *Science*, 288(5465):494–497, 2000.
- [73] Edward McCann. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(16):161403, 2006.
- [74] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, Oct 1996.
- [75] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4):1045–1097, Oct 1992.
- [76] Alberto García. *Atom User Manual*. Universidad del País Vasco, Bilbao, Spain, 3.2.2 edition, jan 2006.

## APÊNDICE A

## UNIDADES ATÔMICAS

O sistema de unidades utilizados neste trabalho, unidades atômicas, pode ser convertido para o Sistema Internacional (SI) através de um fator de conversão  $X$ . Assim uma unidade

**Tabela A.1** Alguns fatores de conversão de unidades atômicas para o SI

Quantidade Física	Fator de Conversão $X$	Valor de $X$ no SI
Comprimento	$a_0$	$5,2918 \cdot 10^{-11} m$
Massa	$m_e$	$9,1095 \cdot 10^{-31} kg$
Carga	$e$	$1,6022 \cdot 10^{-19} C$
Energia	$E_a = e^2/a_0$	$4,3598 \cdot 10^{-18} J$
Momento Angular	$\hbar$	$1,0546 \cdot 10^{-34} Js$
Momento de Dipolo Elétrico	$ea_0$	$8,4784 \cdot 10^{-30} Cm$
Campo Elétrico	$E_a/ea_0$	$5,1423 \cdot 10^{11} Vm^{-1}$

atômica de comprimento equivale a  $a_0$ , uma unidade atômica de carga  $e$ , e assim por diante.

# O PRINCÍPIO VARIACIONAL

Se desejarmos calcular a energia do estado fundamental  $E_0$  para um sistema descrito pelo operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , sem estar habilitado para resolver a equação de Schrodinger independente do tempo, utilizamos o princípio variacional.

**Teorema B.1.** *Dada uma função de onda normalizada  $\Phi$  que satisfaz as condições de contorno apropriadas, então o valor esperado do hamiltoniano é o limite superior para a energia do estado fundamental exato, isto é, se*

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (\text{B.1})$$

então

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (\text{B.2})$$

*Demonstração.* A igualdade só é satisfeita quando  $\Phi$  é idêntica a  $\Phi_0$ . Para provar o teorema acima devemos considerar o fato de que as autofunções desconhecidas de  $\hat{H}$  formam um conjunto completo, pois podemos expressar  $\Phi$  como uma combinação linear delas:

$$\Phi = \sum_n c_n \phi_n, \quad \text{com} \quad \hat{H} \phi_n = E_n \phi_n$$

Como  $\Phi$  é normalizada temos

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

Além disso,

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

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

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

O princípio variacional permite-nos concluir que a energia de uma autofunção aproximada é sempre mais alta. Portanto quanto menor a energia, “melhor” a função de onda. A base do método variacional é, portanto, testar uma função de onda normalizada  $\Phi$ , que depende de certos parâmetros e variar esses parâmetros até que  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  seja mínimo. O valor mínimo de  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  será portanto a energia do estado fundamental estimada.  $\square$

# TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

**Teorema C.1.** *o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ , ou seja,*

$$v(\mathbf{r}) = v[n](\mathbf{r}). \quad (\text{C.1})$$

Portanto, a densidade  $n(\mathbf{r})$  do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade  $\psi_0 = \psi[n_0]$ .

*Demonstração.* A prova do teorema C.1 é simples, como podemos ver. Seja  $\psi$  o estado fundamental do sistema, caracterizado por um Hamiltoniano  $\hat{H}$  com um potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , onde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  (sendo  $\hat{T}$  a energia cinética,  $\hat{U}$  a energia de interação elétron-elétron e  $\hat{V}$  a energia potencial). Suponha que exista um outro potencial externo  $v'(\mathbf{r})$ , resultando em  $\hat{H}'$  e um estado fundamental  $\psi'$ . Por hipótese, consideraremos que os dois potenciais levam à mesma densidade  $n(\mathbf{r})$ , considerando estados não degenerados.

Pelo princípio variacional temos,

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \end{aligned}$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (\text{C.2})$$

Considerando um sistema de  $N$  elétrons com  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  sendo o vetor posição do elétron  $i$ , podemos escrever a densidade  $n(\mathbf{r})$  e o potencial  $\hat{V}$  como:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad e \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{C.3})$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r_1 \dots \int d^3r_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d^3r_{i+1} \dots \int d^3r_N \psi^* \psi \\ &= \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Utilizando o resultado (C.2), temos:

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r. \quad (\text{C.5})$$

Se repetirmos o procedimento para  $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$ , teremos:

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r. \quad (\text{C.6})$$

Somando-se as desigualdades acima temos,

$$E + E' < E' + E. \quad (\text{C.7})$$

Então, como assumimos a mesma densidade  $n(\mathbf{r})$  para  $v \neq v'$ , obtemos um absurdo decorrente do fato que  $\psi \neq \psi'$ . Para evitar o absurdo, podemos concluir que a unicidade de  $n(\mathbf{r})$  exige considerar  $\psi = \psi'$ . Portanto o primeiro teorema nos diz que a densidade  $n(\mathbf{r})$  do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Do ponto de vista prático, um observável físico qualquer  $\hat{O}$  é determinado por  $\mathcal{O} = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \mathcal{O}[n(\mathbf{r})]$ , sendo portanto um funcional único da densidade.  $\square$

**Teorema C.2.** *A energia do estado fundamental  $E_0[n]$  é mínima para densidade  $n(\mathbf{r})$  exata,*

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{C.8})$$

*Demonstração.* A prova desse teorema também é bastante direta. Como já foi mostrado pelo primeiro teorema, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade. Sendo assim, a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[n] \rangle + \langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle \quad \text{ou} \quad E[n] = F[n] + \langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle \quad (\text{C.9})$$

onde  $F[n]$  é um funcional universal (o mesmo para qualquer sistema coulombiano de  $N$  elétrons) e o termo  $\langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle$  depende do sistema em questão. Para o estado fundamental do sistema a energia é dada por:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (\text{C.10})$$

onde  $\psi[n_0]$  é a função de onda do estado fundamental. Como  $n_0$  determina  $\psi_0$  e  $n$  determina  $\psi$ , assumindo que tanto  $n_0$  como todos os  $n$  são determinados por algum potencial externo (ou seja, que são  $v$ -representáveis), então podemos aplicar o teorema variacional,

$$\begin{aligned} E[\psi_0] &< E[\psi] \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< F[n] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ E[n_0] &< E[n] \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Assim, minimizando a energia em relação à densidade, teremos a energia do estado fundamental.  $\square$

# MATRIZ DENSIDADE

O objetivo desse apêndice é realizar uma revisão sobre como podemos escrever a energia total de um sistema de muitos férmions utilizando o formalismo do operador densidade. Nesse contexto, existem muitos livros e artigos [27, 30] que fazem uma revisão detalhada sobre tal formalismo. Dessa forma seremos objetivos em tratar grandezas relacionadas com a seção 1.3.3 desse trabalho.

O operador densidade é definido na representação das coordenadas como:

$$\gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) \equiv \Psi_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N), \quad (\text{D.1})$$

sendo  $\hat{\gamma}_N$  um operador projeção ( $\hat{\gamma}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|$ ). Assim o valor esperado de um operador  $\hat{A}$  pode ser escrito em função do operador densidade como:

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{tr}(\hat{\gamma}_N \hat{A}) = \text{tr}(\hat{A} \hat{\gamma}_N). \quad (\text{D.2})$$

Assim o operador densidade  $\hat{\gamma}_N$  leva a mesma informação que a função de onda de  $N$  elétrons  $|\Psi_N\rangle$ .

Para um sistema de férmions, podemos definir a matriz densidade reduzida, de modo que possamos escrever o hamiltoniano dentro desse formalismo. A matrix densidade reduzida de ordem  $p$  é definida por:

$$\begin{aligned} & \gamma_p(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_p) \\ &= \binom{N}{p} \int \cdots \int \gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_p \mathbf{x}_{p+1} \cdots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_p \cdots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

onde  $\binom{N}{p}$  é o coeficiente binomial. Em particular para  $p = 1$  e  $p = 2$  temos,

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int \Psi(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (\text{D.4})$$

e

$$\begin{aligned} & \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int \Psi(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Um cálculo simples mostra que o traço de  $\gamma_2$  dá o número de pares de elétrons, enquanto o de  $\gamma_1$  dá o número de elétrons. Além disso, é possível obter  $\gamma_1$  a partir de  $\gamma_2$  por uma quadratura

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \frac{2}{N-1} \int \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2. \quad (\text{D.6})$$

Agora consideremos o valor esperado, para uma função de onda anti-simétrica  $\Psi$  de  $N$ -corpos, de um operador de 1-elétron,

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i). \quad (\text{D.7})$$

Temos

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \text{tr}(\hat{O}_1 \gamma_N) = \int O_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1, \quad (\text{D.8})$$

se o operador é local ( $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = A(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ ), como é a maioria dos operadores em física atômica e molecular, então pode-se escrever

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{x}_i), \quad (\text{D.9})$$

de modo que o valor esperado se torna

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int [O_1(\mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1. \quad (\text{D.10})$$

Para o caso de operadores de 2-elétrons temos,

$$\hat{O}_2 = \sum_{i<j}^N O_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j), \quad (\text{D.11})$$

para o qual o correspondente valor esperado se torna

$$\langle \hat{O}_2 \rangle = \text{tr}(\hat{O}_2 \gamma_N) = \int \int [O_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_2=\mathbf{x}_2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (\text{D.12})$$

Utilizando esse formalismo, podemos escrever o valor esperado do hamiltoniano de muitos corpos dado por (1.4) como:

$$\begin{aligned} E &= \text{tr}(\hat{H} \gamma_N) = E[\gamma_1, \gamma_2] = E[\gamma_2] \\ &= \int [(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1)) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 + \int \int \frac{1}{r_{12}} \gamma_2(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

Para muitos operadores que não envolvem coordenadas de spin, é desejável ter a forma da matriz densidade reduzida somada sobre as coordenadas de spin  $s_1$  e  $s_2$ . Fazendo isso temos,

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) &= \int \gamma_1(\mathbf{r}'_1 s_1, \mathbf{r}_1 s_1) ds_1 \\ &= N \int \cdots \int \Psi(\mathbf{r}'_1 s_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1 s_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

e

$$\begin{aligned} n_2(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) &= \int \gamma_2(\mathbf{r}'_1 s_1 \mathbf{r}'_2 s_2, \mathbf{r}_1 s_1 \mathbf{r}_2 s_2) ds_1 ds_2 \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int \Psi(\mathbf{r}'_1 s_1 \mathbf{r}'_2 s_2 \mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N) \\ &\quad \times \Psi^*(\mathbf{r}_1 s_1 \mathbf{r}_2 s_2 \mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N) ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N. \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

Se analisamos o elemento diagonal de  $n_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)$  teremos justamente a densidade eletrônica. Utilizando (D.14) e (D.15), para operadores livres de spin  $\hat{O}_1(\mathbf{r}_1)$  e  $\hat{O}_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)$ , obtemos

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int [O_1(\mathbf{r}_1)n_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)]_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \quad (\text{D.16})$$

e

$$\langle \hat{O}_2 \rangle = \int \int [O_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)n_2(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)]_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2=\mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{D.17})$$

Assim a equação para energia total se torna,

$$\begin{aligned} E &= E[n_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1), n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = E[n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \\ &= \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 n_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \int \frac{1}{r_{12}} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

Se considerarmos a energia de Hartree  $V_H[n]$  dada por (1.16) e comparando com o último termo de (D.18), sugere que podemos escrever

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)[1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)], \quad (\text{D.19})$$

onde  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , definido dessa forma, é a função de correlação de par, uma função simétrica que incorpora efeitos não clássicos. A função  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  satisfaz a importante “regra de soma”,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}_1) &= \frac{2}{N-1} \int n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = \frac{2}{N-1} \int \frac{1}{2} n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)[1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_2 \\ \implies &\int n(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1, \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

o qual vale para todo  $\mathbf{r}_1$ . Se definimos o buraco de troca e correlação de um elétron em  $\mathbf{r}_1$  como

$$n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (\text{D.21})$$

teremos que a equação (D.20) dá uma carga unitária com sinal oposto ao de um elétron,

$$\int n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (\text{D.22})$$

Isso nos habilita a escrever a energia de repulsão eletrônica em (D.18) como,

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \int \int \frac{1}{r_{12}} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= V_H[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}_1)n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

## TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

O hamiltoniano de um sistema quântico de muitos corpos tem uma dependência paramétrica com posição dos núcleos do sistema. Dessa forma, o Teorema de Hellmann-Feynman (THF) pode ser utilizado para determinar as forças nos núcleos, de modo a determinar a configuração mais estável do sistema. Se o hamiltoniano  $\hat{H}_\lambda$  depende de um parâmetro  $\lambda$ , para qualquer solução variacional  $\Psi_\lambda$  temos:

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle, \quad (\text{E.1})$$

de modo que,

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda'} \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{H}_{\lambda'} | \Psi_{\lambda'} \rangle \Big|_{\lambda=\lambda'} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (\text{E.2})$$

o primeiro termo de E.2 se anula quando  $\Psi_\lambda$  é autofunção de  $\hat{H}_\lambda$ , de modo que o THF dá

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{E.3})$$

Podemos utilizar o THF para determinar as geometrias de equilíbrio de uma molécula ou um sólido variando as posições nucleares até que a energia seja um mínimo e  $-\partial E / \partial \mathbf{R}_I$  ( $\mathbf{R}_I$  sendo a posição do núcleo  $I$ ) seja zero.

## APÊNDICE F

## CÓDIGO FORTRAN DA SUBROTINA VDW

```

! Copyright (c) Universidade Federal de Minas Gerais
! Matheus J. S. Matos, Mario S.C. Mazzoni
      subroutine vdw(na,ns,cell,xa,vdwt,fvdw,stressvdw)
c *****
c real*8  cell(3,3)    : input lattice vectors (Bohr)
c integer na          : input number of atoms
c integer ns          : Number of species
c integer isa(na)     : input species indexes
c real*8  xa(3,na)    : input atomic cartesian coordinates (Bohr)
c *****
c  Unidades do Programa:
c  ditancia: Angstrom,
c  energia: eV
c *****
      use fdf
      use sys, only: die
      use atmfuns,  only : labelfis
      use xcmmod,   only : nXCfunc, XCfunc
      use atomlist, only : isa
      use units,   only : Ang, eV

      implicit      none
      integer       na,i,j,ix,OM,ncont,ncont2,ncont3,p,n,ns,OMc6,k,l,
      .             iy,nf,iunit,jx
      real          modvec1,modvec2,modvec3,c,t,b,q,c6ij,xij,yij,zij,
      .             fd,vdwi,j,fd2,r6,dist,rvdwi,rvdwj,r8
      double precision cell(3,3),vdwt,
      .             xa(3,na),rvdw(2,ns),fvdw(3,na),stressvdw(3,3),
      .             volcel,volume
      real, dimension(:), allocatable ::pr(:,:),c6(:,:)
      integer, dimension(:), allocatable :: isavdw
      external volcel

      OPEN(2, FILE='saida.xyz')
      OPEN(3, FILE='stressvdw.txt')
      OPEN(5, FILE='fvdw.txt')
c =====
c      numero de replicases
c      volume da celula unitaria (Ang**3)
c =====
      n=6
      volume=volcel( cell )
      volume=volume/Ang**3
c =====
c      Ordem da matriz

```

```

C =====
  modvec1=sqrt(cell(1,1)**2+cell(2,1)**2+cell(3,1)**2)
  modvec2=sqrt(cell(1,2)**2+cell(2,2)**2+cell(3,2)**2)
  modvec3=sqrt(cell(1,3)**2+cell(2,3)**2+cell(3,3)**2)
  p=0
  if (modvec1 .NE. 0) then
    p=p+1
  endif
  if (modvec2 .NE. 0) then
    p=p+1
  endif
  if (modvec3 .NE. 0) then
    p=p+1
  endif
  OM=na*(2*n+1)**p
  Allocate(pr(3,OM),isavdw(OM))
  OMc6=ns
  do i=1,ns
    OMc6=OMc6+ns-i
  enddo
  Allocate(c6(3,OMc6))
C=====
C   Leitura:
C   posicoes dos atomos da celula unitaria (bohr)
C   especies atomicas de atomos diferentes
C   raio de vdW (Ang)
C   constante c6 (eV*Ang**6)
C=====
  do i=1,na
    do ix=1,3
      pr(ix,i)=xa(ix,i)
    enddo
  enddo
  do i=1,na
    isavdw(i)=isa(i)
  enddo

  if (fdf_block('ConstantevdWC6',iunit)) then
    do i=1,OMc6
      read(iunit,*)(c6(j,i), j=1,3)
    enddo
  else
    call die("Voce deve informar a constante C6ij de
.interacao vdW para cada par de atomo(block ConstantevdWC6)")
  endif

  if ( fdf_block('RaiovdWAtomos',iunit)) then
    do j = 1,ns
      read(iunit,*) (rvdw(i,j), i=1,2)
    enddo
  else
    call die("Voce deve especificar o raio de van der
.walls de cada especie atomica(block RaiovdWAtomos)")
  endif
C=====
C   Repete os atomos na direcao de vecl (bohr)

```

```

C=====
ncont=na
if (modvec1 .NE. 0) then
  do i=1,n
    do j=1,na
      ncont=ncont+1
      isavdw(ncont)=isavdw(j)
      do ix=1,3
        pr(ix,ncont)=xa(ix,j)+i*cell(ix,1)
      enddo
    enddo
  enddo
endif
C=====
C   Repete os atomos na direcao de -vec1 (bohr)
C=====
if (modvec1 .NE. 0) then
  do i=1,n
    do j=1,na
      ncont=ncont+1
      isavdw(ncont)=isavdw(j)
      do ix=1,3
        pr(ix,ncont)=pr(ix,j)-i*cell(ix,1)
      enddo
    enddo
  enddo
endif
C=====
C   Repete os atomos na direcao de vec2 (bohr)
C=====
if (modvec2 .NE. 0) then
  ncont2=ncont
  do i=1,n
    do j=1,ncont2
      ncont=ncont+1
      isavdw(ncont)=isavdw(j)
do ix=1,3
      pr(ix,ncont)=pr(ix,j)+i*cell(ix,2)
    enddo
  enddo
enddo
endif
C=====
C   Repete os atomos na direcao de -vec2 (bohr)
C=====
if (modvec2 .NE. 0) then
  do i=1,n
    do j=1,ncont2
      ncont=ncont+1
      isavdw(ncont)=isavdw(j)
do ix=1,3
      pr(ix,ncont)=pr(ix,j)-i*cell(ix,2)
    enddo
  enddo
enddo
endif

```

```

C=====
C   Repete os atomos na direcao de vec3 (bohr)
C=====
      if (modvec3 .NE. 0) then
        ncont3=ncont
      do i=1,n
        do j=1,ncont3
          ncont=ncont+1
          isavdw(ncont)=isavdw(j)
          do ix=1,3
            pr(ix,ncont)=pr(ix,j)+i*cell(ix,3)
          enddo
        enddo
      enddo
    endif
C=====
C   Repete os atomos na direcao de -vec3 (bohr)
C=====
      if (modvec3 .NE. 0) then
        do i=1,n
          do j=1,ncont3
            ncont=ncont+1
            isavdw(ncont)=isavdw(j)
          do ix=1,3
            pr(ix,ncont)=pr(ix,j)-i*cell(ix,3)
          enddo
        enddo
      enddo
    endif
C=====
C=====
C   Calcula interacao de vdw
C=====
C=====
C   Leitura de parametros da funcao de corte (fdamp)
C=====
      if (XCfunc(nXCfunc).EQ.'LDA') then
        b=0.00010
      endif
      if (XCfunc(nXCfunc).EQ.'GGA') then
        b=0.00010
      endif
C=====
      do i=1,na
        do j=1+i,ncont
          xij=(pr(1,i)-pr(1,j))/Ang
          yij=(pr(2,i)-pr(2,j))/Ang
          zij=(pr(3,i)-pr(3,j))/Ang
          dist=xij*xij+yij*yij+zij*zij
          dist=sqrt(dist)
          if (dist<10) then
C=====
C   leitura do raio de vdw do atomo i (fdamp)
C=====
            do ix=1,ns

```

```

        if (rvdw(1,ix).EQ.isavdw(i)) then
            rvdwi=rvdw(2,ix)
            goto 50
        endif
    enddo

C=====
C    leitura do raio de vdw do atomo j (fdamp)
C=====
50      do ix=1,ns
        if (rvdw(1,ix).EQ.isavdw(j)) then
            rvdwj=rvdw(2,ix)
            goto 60
        endif
    enddo

C=====
C    leitura da constante c6 de interacao entre os
C    atomos i e j (fdamp)
C=====
60      do k=1,2
        do ix=1,OMc6
            if (c6(k,ix).EQ.isavdw(i)) then
                do l=1,2
                    do iy=1,OMc6
                        if (c6(l,iy).EQ.isavdw(j)) then
                            if (ix.EQ.iy .AND. k.NE.1) then
                                c6ij=c6(3,ix)
                                goto 30
                            endif
                        endif
                    enddo
                enddo
            endif
        enddo
    enddo

C=====
30      fd=1-exp(-b*(dist/(rvdwi+rvdwj))**8)
        r6=dist**6
        vdwi=-1/r6*c6ij*fd
        vdwt=vdwi+vdwt

C=====
C    Calculo das Forcas de vdW
C=====
        r8=r6*dist**2
        fvdw(1,i)=-6*c6ij*fd*xij*(1/r8)+fvdw(1,i)
        fvdw(2,i)=-6*c6ij*fd*yij*(1/r8)+fvdw(2,i)
        fvdw(3,i)=-6*c6ij*fd*zij*(1/r8)+fvdw(3,i)
        if (j .le. na) then
            fvdw(1,j) = fvdw(1,j) + 6*c6ij*fd*xij*(1/r8)
            fvdw(2,j) = fvdw(2,j) + 6*c6ij*fd*yij*(1/r8)
            fvdw(3,j) = fvdw(3,j) + 6*c6ij*fd*zij*(1/r8)
        endif

C=====
C    Calculo do stress devido a vdW (eV/Ang**3)
C=====
        stressvdw(1,1)=(6*xij*xij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(1,1)
        stressvdw(1,2)=(6*xij*yij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(1,2)

```

```

stressvdw(1,3)=(6*xij*zij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(1,3)
stressvdw(2,1)=(6*yij*xij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(2,1)
stressvdw(2,2)=(6*yij*yij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(2,2)
stressvdw(2,3)=(6*yij*zij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(2,3)
stressvdw(3,1)=(6*zij*xij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(3,1)
stressvdw(3,2)=(6*zij*yij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(3,2)
stressvdw(3,3)=(6*zij*zij*c6ij*fd)/(r8*volume)+stressvdw(3,3)
endif
enddo
enddo
100 format(3f14.8,3f14.8,3f14.8)
C=====
C   Escreve as posicoes dos atomos com replicacao
C   se precisar no arquivo saida.xyz
C=====
write(2,10)ncont
10  format(1X,I6,/)
do i=1,ncont
write(2,20)labelfis(isavdw(i)),(pr(ix,i)/Ang, ix=1,3)
20  format(A,2x,3f13.6)
enddo
C=====
C   Escreve energia de vdw na saida do SIESTA
C=====
write(6,'( )')
write(6,'(10(" "),a)')
. '=====-Calculo semi-empirico das interacoes de vdW=====-'
vdwt=vdwt*eV
write(6,'(10(" "),a,f15.6)')
. 'vdw: Evdw (Rydbergs) =' , vdwt
write(6,'(10(" "),a)')'=====-'
.=====-'
C=====
C   Escreve as Forcas de vdW arquivo fvdw.txt
C=====
do i=1,na
write(5,55)i,(fvdw(ix,i), ix=1,3),labelfis(isavdw(i))
enddo
C=====
C   Escreve stress de vdW arquivo stressvdw.txt
C=====
do ix=1,3
write(3,70)(stressvdw(jx,ix), jx=1,3)
enddo
70  format(3f13.6)
55  format(I6,3f13.6,2x,A)
CLOSE(UNIT=3)
CLOSE(UNIT=2)
CLOSE(UNIT=5)
end

```