

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Nilton Ferreira Frazão**

**Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de  
Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros  
Princípios**

São Luís – MA, Brasil

2009

**Nilton Ferreira Frazão**

**Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo

São Luís – MA, Brasil

2009

Frazão, Nilton Ferreira

Estudo de Nanofitas de Nitreto de Boro Utilizando Cálculos de Primeiros Princípios / Nilton Ferreira Frazão.

108f.

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo

Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

1. Nanofitas de nitreto de boro. 2. Mecânica Molecular. 3. Cálculos de Primeiros Princípios

CDU: 661.8...61

**Nilton Ferreira Frazão**

**Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de  
Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros  
Princípios**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. David Lima Azevedo

Aprovado em: 30/03/2009

BANCA EXAMINADORA




---

Prof. Dr. David Lima Azevedo

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

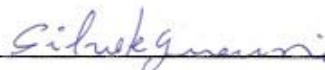


---

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire

Doutor em Física

Universidade Federal do Ceará



---

Profª. Drª. Silvette Coradi Guerini

Doutora em Física

Universidade Federal do Maranhão

Aos meus pais e  
a minha esposa Talita  
pelo carinho e amor.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo, em especial pela saúde e vida.

Aos meus pais, Milson e Nilce por estarem sempre do meu lado nos momentos de alegria e também pelo apoio constante que tenho recebido;

À minha esposa, Talita que me acompanhou nesse período de estudo, dando-me força e apoio para seguir sempre em frente, por está do meu lado em todos os momentos, até mesmo nos mais difíceis onde pensava que não conseguiria chegar no lugar almejado; agradeço por ser de verdade a minha companheira.

Aos meus irmãos: Nilson, Vilton e Milce pelo grande amor, amizade e carinho.

Ao professor David Azevedo, pela amizade, paciência e orientação nesse curto tempo de trabalho, apontando e sugerindo o melhor caminho a seguir, mas sempre colocando em primeiro lugar que vale a pena fazer o que se gosta e ser feliz naquilo que se faz.

Aos vários professores que tive nesse tempo de estudo, mas em especial aos professores Humberto Filomeno, Carlos Alberto, Jerias Batista, que contribuíram de forma significativa para a minha formação.

À professora Consuelo, pois foi a primeira pessoa que me deu oportunidade para ingressar no ramo da pesquisa, me convidando para fazer iniciação científica, também pelo apoio e acompanhamento na maior parte do tempo que fiz pós-graduação nessa universidade.

Aos colegas do Laboratório de Simulação Computacional - LSIM: Edson Nunes, Wesdneý Melo, Fredinho Costa, Rosinete Rodrigues, Mauron Bogea, Arivaldo Cutrim, Pedro Tércio, Zé Edilsan, pelos momentos de estudo, alegria e descontração.

À todos os colegas da pós-graduação que de alguma forma nós ajudaram quando precisamos e, também aos colegas que viajavam para os Encontros de Físicos do Norte e Nordeste: era só alegria.

Aos colegas Edvan Moreira, Samir Coutinho, Welber Lima e outros que já estão no doutorado em outros estados, mas de forma significativa nos ajudaram dando força, dando

coragem para prosseguir essa caminhada e até mesmo pelas discussões de física.

Aos grandes colegas, que estudamos juntos desde a graduação: Paulo Rogério (UFMA), Cledson Santana (UFPE) e Janilson Coelho (UFC) e pelos muitos momentos que nos divertimos.

Às secretárias da pós-graduação, Jose e Graça pelas ajudas que nos deram quando precisamos, pela atenção e preocupação que tiveram não só comigo, mas com todos os colegas do mestrado.

Ao meu amigão Marcio "CECOM" pela amizade de muitos anos, desde as aulas de natação antes de entrarmos na universidade até hoje, pois acabamos cursando física juntos e também pelos momentos de muita alegria no LSIM.

À todos da coordenação de Pós-Graduação em Física.

Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM), do CCET/UFMA, onde foi possível realizar esse trabalho nesse curto intervalo de tempo.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

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

---

## Resumo

Recentemente, foi descoberto experimentalmente a existência de Nanofitas de Nitreto de Boro (BN) de tamanho finito, em nanoesferas porosas de BN (100–400 nm de diâmetro), sintetizada pela reação de  $B_2O_3$  com esferas de carbono contendo nanoporos preenchidos por Nitrogênio a uma temperatura de  $1750^{\circ}C$ . No entanto não existia uma investigação teórica das propriedades desses nanocompósitos.

Então, neste presente trabalho, realizamos simulações de mecânica molecular usando campo de força universal (*forcefield*) para otimizar a estrutura de algumas destas nanofitas de Nitreto de Boro, com objetivo de encontrar uma conformação mais estável, ou seja, de menor energia para essas nanoestruturas. Depois, investigamos as propriedades eletrônicas dessas nanofitas de Nitreto de Boro (NRBN) na forma finita (não-periódica) de dois tipos: nanofitas de Nitreto de Boro do tipo armchair (a-NRBN) e nanofitas de Nitreto de Boro do tipo zigzag (z-NRBN). O estudo destas propriedades foram realizados através de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, com a aproximação da densidade local (LDA).

Através de nossos cálculos, observamos que todas as nanofitas são metálicas quando fizemos a análise da densidade de estados eletrônicos (DOS). Resultado não esperado, mas surpreendente, pois da literatura sabemos que materiais nanoestruturados de Nitreto de Boro são sempre semicondutores. No entanto, nossos cálculos mostraram que tanto as a-NRBN como as z-NRBN apresentaram um caráter eletrônico condutor. As simulações foram realizadas para muitos casos de nanofitas de largura (L) e comprimento (C), formando um par de índices (L, C), com o objetivo de facilitar a identificação dessas nanoestruturas. No entanto apresentaremos os resultados de apenas doze dessas, sendo: (1,3), (1,6), (1,9), (2,3), (2,6) e (2,9) tanto dos tipos a-NRBN e z-NRBN.

Palavras-chave: Nanofitas de Nitreto de Boro, mecânica molecular, primeiros princípios, estrutura eletrônica.



---

## Abstract

Recently, the existence of nanoribbon of Boron Nitride with finite size was discovered experimentally, in porous nanoesferas of BN (100–400 nm of diameter), synthesized for the reaction of  $B_2O_3$  with carbon spheres contend nanoporos filled for Nitrogen to a temperature of  $1750^{\circ}C$ . However a theoretical inquiry of the properties of this nanomaterial did not exist.

Then, in this present work, we carry through simulation of molecular mechanics using field of universal force (*forcefield*) to optimize the structure of some of these nanoribbon of Boron Nitride, with objective to find a conformation more steady, that is, of lesser energy for these nanostructures. Later, we investigate the electronic properties of these nanoribbon of Boron Nitride (NRBN) in the finite form (not-periodic) of two types: nanoribbon of Boron Nitride of the type to armchair (a-NRBN) and nanoribbon of Boron Nitride of the type zigzag (z-NRBN). The study of these properties they had been carried through of calculations of first principles based in the Density Functional Theory, with the local density approximation (LDA).

Through our calculations, we observe that all the nanoribbon are metallic when we made the analysis of the density of states (DOS). Result not waited, but surprising, therefore of literature we know that material nanostructuralized of Boron Nitride they are always semiconductors. However, our calculations had shown that as much a-NRBN as z-NRBN had presented a conducting electronic character. The simulations had been carried through for many cases of nanoribbon of width (L) and length (C), forming a pair of indices (L, C), with the objective to facilitate the identification of these nanostructures. However we will present the results of but twelve of these, being: (1,3), (1,6), (1,9), (2,3), (2,6) e (2,9) in such a way of the types a-NRBN and z-NRBN.

Keywords: Nanoribbon of Boron Nitride, molecular mechanics, first principles, electronic structure.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Mecânica Molecular</b>	<b>4</b>
2.1	Introdução . . . . .	4
2.2	Campos de Força . . . . .	5
2.2.1	Contração e Estiramento de Ligações . . . . .	6
2.2.2	Variação dos Ângulos de Ligações . . . . .	11
2.2.3	Termos Torsionais . . . . .	13
2.2.4	Tensão Fora-de-Plano . . . . .	15
2.2.5	Termos Cruzados . . . . .	15
2.2.6	Interações de van der Waals . . . . .	19
2.2.7	Interações Eletrostáticas . . . . .	21
2.3	Modelos de Campo de Força Empíricos . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade - DFT</b>	<b>25</b>
3.1	Introdução . . . . .	25
3.2	Densidade Eletrônica . . . . .	27
3.3	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	28
3.4	Ansatz de Kohn-Sham . . . . .	35
3.4.1	Formalismo de Kohn-Sham . . . . .	35
3.5	Teoria de Kohn-Sham . . . . .	39

---

3.5.1	Equações de Kohn-Sham . . . . .	43
3.6	O funcional de troca-correlação . . . . .	47
3.6.1	Introdução . . . . .	47
3.6.2	Aproximação da Densidade local (LDA - Local Density Approximation)	48
3.6.3	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation) . . . . .	51
<b>4</b>	<b>A teoria de Pseudopotenciais</b>	<b>55</b>
4.1	Funções de Bases Atômicas . . . . .	58
4.1.1	Bases Atômicas Geradas Numericamente . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro (NRBN) utilizando Cálculos de Primeiros Princípios</b>	<b>60</b>
5.1	Introdução . . . . .	60
5.2	Metodologia . . . . .	62
5.3	Nitreto de Boro . . . . .	64
5.4	Resultados . . . . .	66
5.4.1	Gerando e Otimizando as Nanofitas de BN (NRBN) . . . . .	66
5.4.2	Tipos de nanofitas de BN . . . . .	69
5.4.3	Propriedades Geométricas das nanofitas de BN . . . . .	71
5.4.4	Análise das Energias . . . . .	71
5.4.5	Análise da Densidade de Estados . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>80</b>
	Apêndice A . . . . .	90
	Apêndice B . . . . .	92
	Anexo . . . . .	94

# Lista de Figuras

2.1	Comprimento das ligações oscilando no modo de contração e estiramento com distância $d_0$ de equilíbrio. . . . .	6
2.2	Forma geral do potencial harmônico que descreve a contração-estiramento de ligação de moléculas diatômicas. . . . .	9
2.3	Forma geral do Potencial de Morse para moléculas diatômicas. . . . .	10
2.4	Forma do potencial de Morse e potencial quadrático próximo do equilíbrio. . . . .	11
2.5	Oscilação entre duas ligações químicas vizinhas, onde $\theta$ é o ângulo instantâneo de vibrações em torno da posição de equilíbrio $\theta_0$ . . . . .	12
2.6	Rotação (torção) em torno de ligações químicas para um conjunto de quatro átomos e $\varphi$ é o ângulo diedral. . . . .	13
2.7	Interação tensão fora-de-plano. . . . .	15
2.8	Interação torção-ângulo-ângulo. . . . .	16
2.9	Interação estiramento-quadrático. . . . .	17
2.10	Interação ligação-ângulo quadrática. . . . .	17
2.11	Interação ângulo-ângulo quadrática. . . . .	18
2.12	Interação tensão fora-de-plano quadrática. . . . .	19
2.13	Interação de <i>van der Waals</i> entre três moléculas, onde não existe densidade de carga nas moléculas e, a interação é efetuada por potenciais efetivos constituídos de termos de curto e longo alcance. . . . .	19

2.14	Interação eletrostática entre três moléculas, onde existe densidade de carga nas moléculas e, a interação é efetuada pelo potencial eletrostático clássico de Coulomb. . . . .	22
3.1	Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas espesas representam a usual solução da equação de Schrödinger, onde o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ determina todos os estados do sistema $\Psi_i(\{\vec{r}\})$ , incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\{\vec{r}\})$ e a densidade de estado $n_0(\vec{r})$ . No entanto, a seta delgada "HK" denota o teorema de Hohenberg-kohn, a qual completa o ciclo. . . . .	29
3.2	Representação esquemática do ansatz de Kohn-Sham. A notação $HK_0$ denota o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não-interagente. A seta com índice $KS$ faz a conexão em ambas as direções entre o sistema de muitos-corpos interagentes e o sistema de partículas-independentes, as demais setas representam a ligação de algum ponto a outro, ou seja, a solução do problema de Kohn-Sham de partículas independentes determina todas as propriedades de um sistema de muitos-corpos. . . . .	37
3.3	Representação esquemática do loop de auto-consistência da solução da equação de Kohn-Sham. [46] . . . . .	46
5.1	Estruturas de BN com hibridização $sp^2$ : (a) h-BN, (b) r-BN e com hibridização $sp^3$ : (c) w-BN e (d) c-BN. [96] . . . . .	65
5.2	Uma nanofita de BN finita com bordas não-hidrogenadas formada por 3 unidades de largura ( $L=3$ ) e 7 unidades de comprimento ( $C=7$ ), onde o par de identificação será (3,7). . . . .	66
5.3	(a) nanofita BN zigzag com índice (2,6) e (b) nanofita BN armchair com índice (2,6). . . . .	67
5.4	Anel de uma folha de BN construído pelo programa " <i>nanoribbon.f90</i> " com comprimento de ligação entre Boro e Nitrogênio igual a 1,5Å. . . . .	68
5.5	Nanofita de BN com os eixos-xyz, comprovando que a estrutura é planar. . . . .	68

5.6	Nanofita de BN do tipo <i>armchair</i> com bordas hidrogenadas, observando que a estrutura não é estritamente planar, pois os hidrogênios estão distribuídos fora do plano. . . . .	68
5.7	Nanofitas de BN do tipo <i>zigzag</i> : (a) z-NRBN(1,3); (b) z-NRBN(1,6); (c) z-NRBN(1,9) e Nanofitas de BN do tipo <i>armchair</i> : (d) a-NRBN(1,3); (e) a-NRBN(1,6); (f) a-NRBN(1,9). . . . .	70
5.8	Nanofitas de BN do tipo <i>zigzag</i> : (a') z-NRBN(2,3); (b') z-NRBN(2,6); (c') z-NRBN(2,9) e Nanofitas de BN do tipo <i>armchair</i> : (d') a-NRBN(2,3); (e') a-NRBN(2,6); (f') a-NRBN(2,9). . . . .	70
5.9	Comportamento da energia de Fermi nas nanofitas finitas de BN do tipo <i>zigzag</i> (linha azul) e <i>armchair</i> (linha vermelha). . . . .	73
5.10	Comportamento da energia de Ligação nas nanofitas finitas de BN do tipo <i>zigzag</i> (linha azul) e <i>armchair</i> (linha vermelha). . . . .	75
5.11	Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (a) z-NRBN(1,3) e (b) a-NRBN(1,3). . . . .	76
5.12	Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (c) z-NRBN(1,6) e (d) a-NRBN(1,6). . . . .	77
5.13	Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (e) z-NRBN(1,9) e (f) a-NRBN(1,9). . . . .	77
5.14	Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (a') z-NRBN(2,3) e (b') a-NRBN(2,3). . . . .	78
5.15	Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (c') z-NRBN(2,6) e (d') a-NRBN(2,6). . . . .	78
5.16	Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (e') z-NRBN(2,9) e (f') a-NRBN(2,9). . . . .	79

# Lista de Tabelas

2.1	Alguns Campos de Forças de Mecânica Molecular encontradas nos software de química quântica para modelagem molecular [11]. . . . .	24
5.1	Alguns tipos de nanofitas que foram estudadas seram apresentados os resultados nesse trabalho. . . . .	69
5.2	Fómulas utilizadas para calcular algumas propriedades das nanofitas de BN. . . . .	72
5.3	Resultados de propriedades das NRBN calculadas através das expressões apresentadas na tabela 5.2. . . . .	73
5.4	( <i>Tabela da Esquerda</i> ) Relação entre a energia de Fermi e o número de átomos das nanofitas zigzag; ( <i>Tabela da Direita</i> ) Relação entre a energia de Fermi com o número de átomos das nanofitas armchair. . . . .	74
5.5	( <i>Tabela da Esquerda</i> ) Relação entre a energia de Ligação e o número de átomos das nanofitas zigzag; ( <i>Tabela da Direita</i> ) Relação entre a energia de Ligação com o número de átomos das nanofitas armchair. . . . .	75

# Capítulo 1

## Introdução

Atualmente a física computacional tem se desenvolvido de forma significativa, pois tem permitido a descrição de sistemas físico, químico, biológico, etc. com uma precisão admirável, naquilo que se tem interesse em pesquisar. As técnicas de simulação computacional estão se transformando nas ferramentas mais essenciais para os estudos na área de física da matéria condensada. Elas podem fornecer informações do sistema com uma precisão confiável; com uma vantagem de serem relativamente mais fáceis quando comparados com cálculos analíticos e dados experimentais. Portanto, o desenvolvimento de algoritmos mais eficientes e o rápido avanço tecnológico na área de computação têm permitido que problemas físicos mais complexos sejam abordados.

Com a prática de resolver problemas através desses métodos, percebeu-se que a área que claramente se beneficia desses desenvolvimentos, é o estudo de sistemas físicos à temperatura finita (fora do zero absoluto). Essas simulações podem ser divididas basicamente em três tipos: a primeira, situações nas quais se deseja entender o comportamento do sistema a uma dada temperatura ou em função dela – por exemplo, problemas de transição de fase; a segunda, são situações em que a temperatura é utilizada como uma forma de explorar o espaço de configurações do sistema, com o objetivo de identificar o mínimo global de energia



e os possíveis mínimos locais e a terceira diz respeito ao objetivo de gerar configurações "características" de sistemas desordenados, como líquidos ou amorfos.

Entretanto, embora que seja prático o método, existem duas questões fundamentais associadas a esses tipos de simulações, ou seja, a primeira é de como determinar a superfície de energia potencial e, a outra de como fazer a amostragem dela (descrição do movimento dos átomos). Em relação ao problema de encontrar o potencial de interação, uma aproximação bastante utilizada é a de Born-Oppenheimer [1], que permite separar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Assim, a parte eletrônica é resolvida pelas equações da mecânica quântica e a parte nuclear pode em geral, ser descrita utilizando-se a mecânica clássica.

Desde a última década, os estudos na área de nanociência vem recebendo uma atenção especial, principalmente pela Física, Química, Biologia e Engenharia de Materiais. Para tornar isso possível, mais uma vez temos a simulação computacional como a ferramenta essencial e de grande importância para esse estudo. Na realidade a simulação computacional pode ser aplicada não só a sistemas conhecidos, mas também a projetos de materiais virtuais capazes de serem sintetizados e aplicados para uso específico.

A principal motivação desse trabalho está relacionada com o desenvolvimento tecnológico e a procura de novos materiais que possam ser aplicados na microeletrônica e nanoeletrônica, sendo que o interesse está voltado à síntetização de novos materiais, mas com um custo barato. Assim, através dos resultados experimentais apresentados no começo de 2008, a respeito da existência de nanofitas finitas de nitreto de boro (NRBN), nas bordas de uma nanoesfera porosa, onde esta foi sintetizada pela reação de  $B_2O_3$  com esferas porosas de carbono dentro de uma atmosfera de nitrogênio a  $1750^\circ C$  [2], nós nos interessamos em estudar essa nanoestrutura. Para realizarmos esta pesquisa foi preciso entendermos alguns temas, como: Mecânica Molecular e os campos de força; Teoria do funcional da densidade (DFT) e as aproximações para o potencial de troca-correlação e o composto químico nitreto de boro. Assim, organizamos essa dissertação da seguinte forma:

No *Capítulo 2*, apresentamos o método de Mecânica Molecular para descrever as

---

interações entre átomos, moléculas e macromoléculas, através de vários campos de força que juntos formam um campo de força geral chamado "*Campo de Força Universal*". Este é formado por termos que descrevem interações entre dois, três e quatro átomos ligados e outros termos que descrevem átomos não-ligados.

No *Capítulo 3*, fizemos a descrição da Teoria do funcional da densidade (DFT), com o objetivo de fundamentar os cálculos desse trabalho. Pois o nosso interesse é fazer simulação de nanofitas de BN por meio da implementação *Ab Initio* utilizando a DFT. Para isso, apresentamos de forma resumida os Teoremas de Hohenberg-Kohn, o Ansatz e as equações de Kohn-Sham.

Em seguida, no *Capítulo 3.6*, será apresentado uma pequena discussão sobre as aproximações para o funcional de troca e correlação, pois Kohn-Sham resolveram o problema de muitos elétrons interagentes através do problema de partículas independentes, então a interação entre os elétrons é colocada através do funcional de troca e correlação. E estes são colocados para compor a energia do sistema de forma aproximada, porque a sua forma analítica não é conhecida (devido a complexidade das interações). Estas aproximações podem ser feitas de duas formas: pela Aproximação da Densidade Local (LDA) e pela Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

No *Capítulo 5*, apresentamos os resultados obtidos através do estudo de nanofitas finitas de nitreto de boro com bordas hidrogenadas utilizando métodos de Mecânica molecular para obter uma conformação de menor energia e cálculos de primeiros princípios para investigar as propriedades eletrônicas dessas nanofitas, pois na literatura encontramos que os materiais de BN são sempre semicondutores e nesta pesquisa encontramos nanofitas com um caráter eletrônico diferente do que conhecíamos: metálico, que consideramos um resultado surpreendente.

Finalmente, no último capítulo, apresentaremos as principais conclusões do trabalho estudado nessa dissertação.

# Capítulo 2

## Mecânica Molecular

### 2.1 Introdução

A mecânica molecular é fundamentada em um modelo simples de interações, com o objetivo de descrever sistemas moleculares através de sistemas de partículas, considerando diversas interações, tais como: contração e estiramento de ligações (*stretching of bonds*), variação dos ângulos de ligações (*bending*), torções sobre ligações simples, termos cruzados e interações não-ligadas [11]. A maioria desses termos apresentam uma semelhança funcional à lei de Hooke, ou seja, mesmo quando funções simples (como as estudadas nas seções anteriores) são usadas para descrever essas contribuições, o campo de força pode ser perfeitamente aceitável. A transferência de parâmetros é uma característica primordial de um campo de força, pois permite que um conjunto de parâmetros desenvolvido para um pequeno número de sistemas moleculares seja aplicado a um grupo de sistemas mais complexos. As modelagens de campos de força atualmente utilizadas para sistemas moleculares podem ser interpretadas em termos de algumas componentes de forças intra e intermoleculares do sistema [5].

## 2.2 Campos de Força

Um sistema molecular seria descrito mais precisamente utilizando a Mecânica Quântica (resolvendo a equação de Schrödinger). Porém, o elevado número de átomos e moléculas em macromoléculas biológicas e as atuais limitações computacionais inviabilizam a sua representação por esta teoria. Sendo que, os cálculos quânticos permitem a descrição de sistemas com vários elétrons, podendo até mesmo abranger todos os elétrons do sistema. Mas, o custo computacional seria tão alto que acaba sendo irrealizável para muitos casos. No entanto, utiliza-se outros métodos para resolver esse problema. Um deles são os métodos de Campos de Força, também conhecidos como campos de Mecânica Molecular, que não leva em conta o movimento dos elétrons, e calcula apenas a energia do sistema em função das posições dos núcleos, ou seja, a descrição de muitos elétrons pode ser feita através de uma função potencial relativamente simples de forma clássica para cada interação entre os átomos [3].

Genericamente atribui-se a denominação de Campo de Força à descrição de um sistema de muitos átomos [4] pela superposição de termos simples, que descrevam as interações entre dois, três ou quatro átomos. Para o estudo de centenas ou milhares de átomos como em proteínas e ácidos nucleicos, é necessário introduzir funções potenciais empíricas, ajustadas por dados experimentais e cálculos quânticos sobre pequenas moléculas [5]. Esses parâmetros de ajuste juntamente com as respectivas funções constituem o que se chama de "Campo de Força Molecular".

Essa função potencial tem que conter o máximo de termos que descrevam as interações, para a análise ser precisa e realística. No entanto, a dinâmica do sistema é simples o suficiente para que os cálculos sejam efetuados com rapidez e baixo custo computacional, possibilitando assim uma descrição significativa do sistema. Para isso, diversas funções potenciais têm sido propostas na literatura. Geralmente os fatores mais comuns que aparecem são termos harmônicos, para descreverem ligações covalentes entre pares de átomos e termos

que ilustram ângulos entre ligações químicas vizinhas, termos torcionais para descreverem rotações ao redor de ligações, termos cruzados e termos que descrevem interações entre átomos não ligados. Esses termos são descritos abaixo.

### 2.2.1 Contração e Estiramento de Ligações

Um dos modelos de potencial que podem ser aplicados para explicar a dinâmica de um sistema molecular diatômico é o proposto pela lei de Hooke. Sendo utilizado principalmente pelos campos de força *AMBER* e *CHARMm* [6–9]. Na temperatura ambiente, os comprimentos das ligações químicas oscilam entorno de uma posição de equilíbrio com a seguinte forma para o potencial:

$$V(d) = \frac{1}{2}K_d(d - d_0)^2 \quad (2.1)$$

onde,  $K_d$  é a constante de Hooke associada à ligação química específica,  $d$  é o comprimento de uma ligação (Figura 2.1) e  $d_0$  parâmetro que define o comprimento de equilíbrio da ligação.

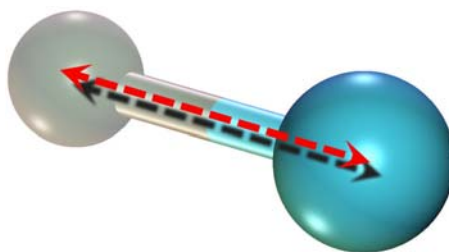


Figura 2.1: Comprimento das ligações oscilando no modo de contração e estiramento com distância  $d_0$  de equilíbrio.

As vibrações características das moléculas são determinadas pelas massas atômicas e pela natureza das ligações químicas. Quando o sistema obedece as leis da mecânica quântica, então somente certos valores de energia serão permitidos para a energia de vibração, pois

a energia é quantizada. As energias dos estados vibracionais permitidos, podem ser obtidas substituindo o potencial da equação (2.1) na equação de Schrödinger, que para uma molécula diatômica tem a seguinte solução:

$$E_{\text{vibração}} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{(\mu K_d)^{1/2}} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

em que  $n$  é um número inteiro que define o nível de energia do estado de vibração permitido,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por 2 e  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  é a massa reduzida da molécula.

Através de estudos feitos por espectroscopia de infravermelho admite-se que a absorção de radiação pela molécula pode fazer com que a mesma passe de um estado vibracional com  $n = 0$  para outro com  $n = 1$  [10]. Portanto, comparando a energia do fóton ( $E = h\nu$ ) absorvido com a diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre os respectivos estados vibracionais, pode-se estimar o valor da constante  $K_d$ . Desta forma, os valores de  $K_d$  podem ser obtidos a partir dos modos vibracionais e comparados a espectros vibracionais de ligações químicas em pequenas moléculas, para que sejam inseridos em campos de força, com o objetivo de tornar possível o tratamento de macromoléculas.

No entanto a Equação (2.1) que descreve o potencial de contração e estiramento de ligação apresenta algumas limitações, visto que, para distâncias longe do ponto de equilíbrio, no caso  $d_0$ , essa função não fornece resultados satisfatórios. Pois se considerarmos a expansão polinomial de Taylor, equação (2.3), podemos ver do lado direito que a lei de Hooke é o primeiro termo não nulo da expansão:

$$V(r) = V(r_{eq}) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_{eq}} \cdot (r - r_{eq}) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_{eq}} \cdot (r - r_{eq})^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3V}{dr^3} \right|_{r=r_{eq}} \cdot (r - r_{eq})^3 + \dots \quad (2.3)$$

onde o primeiro termo é nulo por escolha arbitrária e o segundo em virtude de  $r_{eq}$  ser o mínimo. Então truncando a série depois do primeiro termo não nulo, temos uma expressão muito similar para o potencial de estiramento de ligação (potencial vibracional). Assim, sabendo que toda expansão em série de potência é utilizada para descrever sistemas perto

do equilíbrio, então não é recomendável utilizar a Equação (2.1) quando a estrutura molecular tiver ligações muito distorcidas do seu valor otimizado.

A solução para resolver alguns problemas como: falta de acurácia, restrições dos sistemas e descrição cada vez mais realística quimicamente é incluir mais termos na forma funcional do potencial de variação das ligações [11]. Por exemplo, a inclusão do termo cúbico fornece uma descrição mais apurada do sistema, isto é, reduz a alta superposição de energia de estiramento perdido pela equação (2.1). Neste caso, o potencial assumirá a seguinte forma

$$V(d) = \frac{1}{2} (d - d_0)^2 \left[ k_d + k_d^{(3)} (d - d_0) \right] \quad (2.4)$$

onde  $k_d^{(3)}$  é a constante de força cúbica (também chamada de constante de força anarmônica) proveniente da derivada terceira no ponto  $d_0$ . Essa forma funcional é utilizada no campo de força *MM2* que foi proposta pelo Dr. Norman Allinger [12], University of Georgia. Contudo, o potencial harmônico da lei de Hooke é uma aproximação razoável do potencial para moléculas diatômicas em regiões próximas do ponto de mínimo da curva na Figura 2.2. Porém, esta aproximação se torna menos apurada à medida que se afasta do equilíbrio. Portanto, para uma descrição mais fiel, podemos incluir termos cúbicos e de ordem superior [5]. Potencial para a contração-estiramento de ligações (Figura 2.1), pode ser escrito como:

$$V(d) = \frac{1}{2} (d - d_0)^2 \left[ k_d + k_d^{(3)} (d - d_0) + k_d^{(4)} (d - d_0)^2 + \dots \right] \quad (2.5)$$

Cada forma funcional discutida até agora tem vantagens e desvantagens, pois quem determina o melhor campo de força a ser usado é o próprio sistema. A tabela 2.1 mostra alguns campos de força como as respectivas nomenclaturas encontradas nos software de modelagem atualmente.

A energia potencial de estiramento e contração de ligação de Morse (proposta em 1929) é utilizada também para descrever a dinâmica dos núcleos de moléculas diatômicas. Resolvendo a equação de Schrödinger, Philip M. Morse deduziu uma expressão para a função potencial de dois átomos ligados [13]

$$V(d) = D_d [1 - \exp(-a(d - d_0))]^2 \quad (2.6)$$

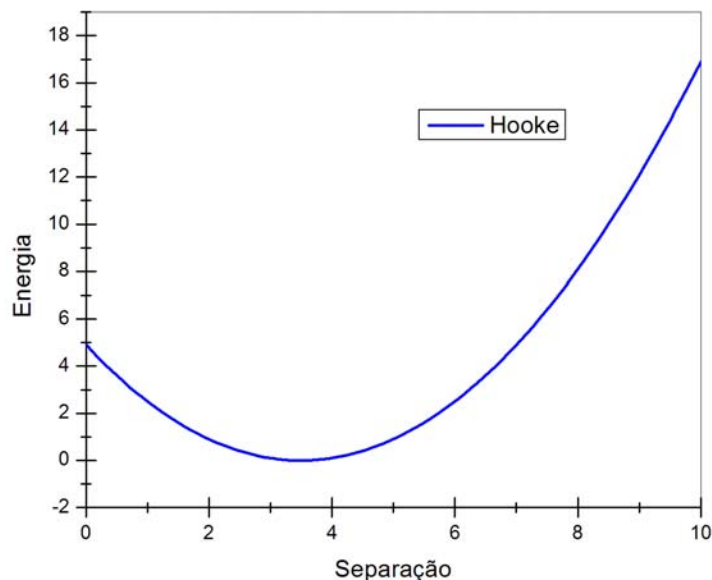


Figura 2.2: Forma geral do potencial harmônico que descreve a contração-estiramento de ligação de moléculas diatômicas.

onde  $D_d$  é a profundidade do mínimo de energia potencial,  $a = \omega\sqrt{\mu/2D_d}$ ,  $\mu$  é a massa reduzida,  $\omega$  é a frequência da vibração da ligação que está relacionada com a constante de força da lei de Hooke e  $d_0$  é o valor de referência da ligação.

A maioria dos campos de força tendem para o uso do potencial de Morse, porque ele é computacionalmente mais eficiente. No entanto, o custo computacional é mais alto, pois sabe-se que expandindo a equação (2.6) em série de potência, aparecerá infinitos termos, sendo que o cálculo agora levará em conta não só termos de segunda e terceira ordem, mas termos de todas as ordens. Por esse motivo fica muito caro computacionalmente o uso desse potencial nos campos de força de mecânica molecular.

Como as ligações não desviam de forma significativa de seus valores de equilíbrio. Então, nos cálculos de mecânica molecular é permitido utilizar expressões mais simplificadas, por exemplo: a primeira aproximação pode ser o potencial gerado a partir da lei de Hooke. Além disso, a maioria dos campos de força são destinados a estudar a energia das moléculas



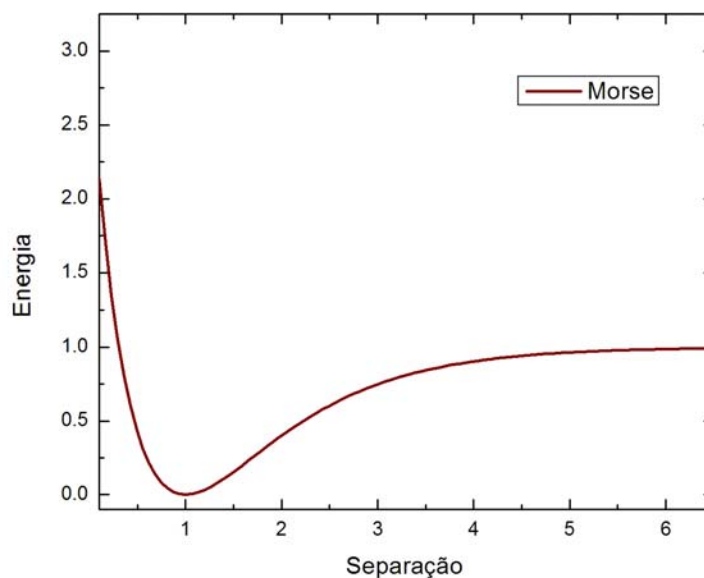


Figura 2.3: Forma geral do Potencial de Morse para moléculas diatômicas.

que oscilam próximo do valor de equilíbrio.

É importante lembrar, neste ponto, que o objetivo do campo de força, é modelar um grande número de situações a baixos preços computacionais. Alguns outros tipos de campos de força são mais adequados a um leque menor de situações – como o potencial de Morse, que necessita de três parâmetros a serem especificados a cada ligação – e têm como objetivo uma grande precisão em sua modelagem e em suas previsões [14].

Comparando a função potencial de Morse, equação (2.6) com o potencial harmônico, equação (2.1), e o potencial com um termo cúbico, equação (2.5), é possível analisar na Figura 2.4 que sobre cada variação perto do equilíbrio a derivada entre a função de Morse, o campo de força *MM2* e *AMBER* é praticamente desprezível [11].

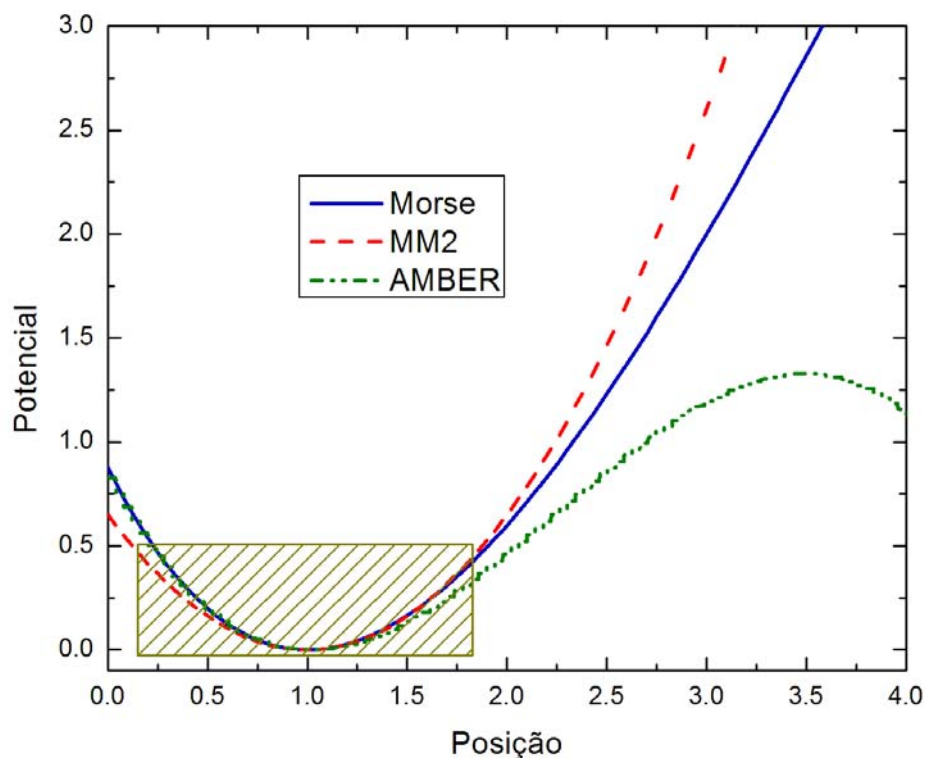


Figura 2.4: Forma do potencial de Morse e potencial quadrático próximo do equilíbrio.

### 2.2.2 Variação dos Ângulos de Ligações

A espectroscopia vibracional revela que, para pequenos espaçamentos da posição de equilíbrio, a energia vibracional associada com a deformação angular da ligação é bem modelada pela expansão polinomial da mesma forma que tratamos a contração e estiramento das ligações químicas [11]. Assim, a função campo de força típica para a energia do campo de força é:

$$V(\theta) = \frac{1}{2} \left[ k_{\theta} + k_{\theta}^3 (\theta - \theta_0) + k_{\theta}^4 (\theta - \theta_0)^2 + \dots \right] (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.7)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre duas ligações químicas vizinhas (Figura 2.5) e  $K_{\theta}$  é a constante de

força para a restituição ao ângulo de equilíbrio  $\theta_0$  entre as duas ligações químicas consideradas. O valor de  $\theta_0$  dependerá de fatores como hibridização dos orbitais atômicos e simetria da molécula [5, 11].

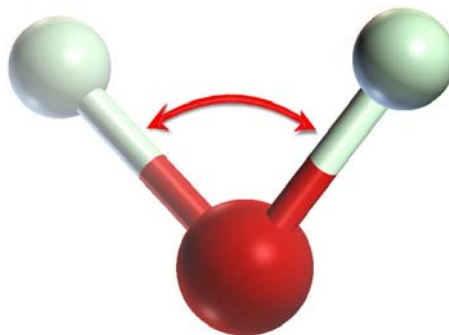


Figura 2.5: Oscilação entre duas ligações químicas vizinhas, onde  $\theta$  é o ângulo instantâneo de vibrações em torno da posição de equilíbrio  $\theta_0$ .

A Equação (2.7) foi truncada no termo de ordem quatro, mas alguns campos de força utilizam termos de ordens superiores, quando o problema requer um resultado bastante refinado, mas pode ser também utilizado menos termos, como por exemplo: a equação (2.8). Essa expressão representa o potencial que descreve a variação do ângulo entre duas ligações, com um afastamento bastante pequeno do ponto de equilíbrio  $\theta_0$ , sendo comumente utilizada para sistemas que não exigem resultados com alto grau de precisão.

$$V(\theta) = \frac{1}{2}K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.8)$$

A inclusão de termos na expressão do potencial não é tão favorável, pois melhora a precisão dos resultados, mas o custo computacional aumenta. Assim, deve existir um balanço entre a simplicidade computacional e a generalidade que um certo campo de força escolhe para atingir. Um exemplo: o campo de força orgânico geral MM3 contém expansão através do sexto termo, enquanto o campo de força biomolecular de Cornell et all. utiliza expansões quadráticas em todas as situações [5, 11].

### 2.2.3 Termos Torsionais

A introdução de um termo torcional é considerada na maioria dos campos de força para estudar a rotação em torno de ligações químicas [5, 11]. Esse potencial é conhecido também como potencial diedral próprio. Se considerarmos quatro átomos conectados em sequência, ABCD, a Figura 2.6 mostra que a maneira conveniente para descrever a localização do átomo D é por meio do comprimento das ligações CD, existindo um ângulo entre ABC e BCD. Sendo que o ângulo de torsão (ou ângulo diedral) é encontrado através da projeção das ligações AB e CD em um plano que divide BC em duas partes iguais. Em suma, os termos torsionais descrevem a simetria rotacional através de barreiras e mínimos de energia para efetuar torsões nas ligações químicas que apresentam liberdade de rotação (Figura 2.6).

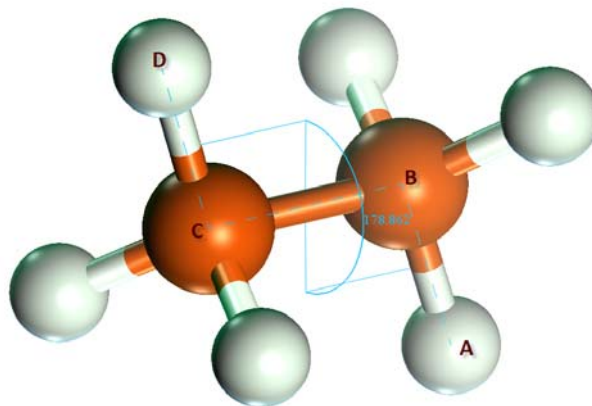


Figura 2.6: Rotação (torção) em torno de ligações químicas para um conjunto de quatro átomos e  $\varphi$  é o ângulo diedral.

De qualquer maneira a torsão em si, já é periódica, permitindo mais uma vez a construção de uma função potencial com dependência harmônica. Como tal, faz sentido a forma funcional da energia torsional ser a expansão de funções periódicas (como cosseno ou

seno). De forma geral, o campo de força típico usado é:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{\{j\}_{ABCD}} K_{j,ABCD} \left[ 1 + (-1)^{j+1} \cos(j\varphi_{ABCD} + \delta_{j,ABCD}) \right] \quad (2.9)$$

onde o valor de  $K_{j,ABCD}$  significa a amplitude,  $\{j\}$  é a periodicidade da oscilação incluída no somatório para especificar o ângulo de torção  $ABCD$  e  $\delta_{j,ABCD}$  é a fase angular da oscilação.

No entanto, os potenciais de torção são expressos quase sempre como uma expansão em série de cossenos. Uma forma funcional simples bastante usada é:

$$V(\varphi) = K_{\varphi} [1 + \cos(n\varphi + \delta)] \quad (2.10)$$

na qual  $K_{\varphi}$  é a constante que define a altura da barreira de rotação,  $n$  é o número de mínimos para a torção de uma ligação química específica,  $\varphi$  é o ângulo diedral para uma ligação central em uma seqüência de quatro átomos e  $\delta$  é a defasagem no ângulo diedral que pode colocar na posição  $\varphi = 0$  um ponto de máximo ou de mínimo.

Da mesma forma que as constantes  $K_{\varphi}$  e  $K_d$  do potencial harmônico para oscilação do comprimento de ligações químicas foram encontradas, equação (2.1), as constantes e posições de equilíbrio das equação (2.7 e 2.11) são obtidas por cálculos quânticos realizados sobre pequenas moléculas, levando em conta ainda, informações estruturais obtidas experimentalmente [10]. Esse procedimento tem que ser seguido, pois parâmetros obtidos a partir de cálculos *ab-initio*, geralmente não geram campos de força satisfatórios, sendo necessário empregar dados de estrutura cristalina, propriedades dos líquidos, espectroscopia de raio-X, infravermelho, ressonância magnética nuclear (NMR), etc. [5].

Os valores dos parâmetros para os potenciais harmônicos e torsionais estão relacionados às particularidades de cada ligação química e a sua vizinhança tornando-se um fator limitante na construção de um campo geral de força.

### 2.2.4 Tensão Fora-de-Plano

Existe ainda um quarto potencial harmônico para manter a estrutura tridimensional, quando se tem um conjunto de quatro átomos (Figura 2.7), basicamente, é definido um átomo central, onde este é ligado a três outros átomos que oscilam na forma:

$$V(\chi) = \sum_x H_x \chi^2 \quad (2.11)$$

onde  $\chi$  é o ângulo formado pelos três átomos ligado ao átomo central e  $H_x$  a constante de mola para reconstituir o ângulo de equilíbrio entre os dois planos.

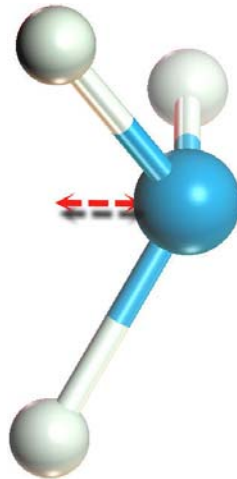


Figura 2.7: Interação tensão fora-de-plano.

### 2.2.5 Termos Cruzados

Descreve interações combinadas entre ligações atômicas vizinhas. Esses termos surgiram com a necessidade de simular um sistema físico cada vez mais realístico. Para isso, é necessária a inclusão de vários potenciais no campo de força, que descrevam o máximo de interações possíveis [14].

### Torsão ângulo-ângulo

Compreende torsões sobre as ligações químicas, com variação de ângulos de seus valores de referência (Figura 2.8) e expresso da seguinte forma:

$$V = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'\phi} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos\phi, \quad (2.12)$$

onde  $\theta$  e  $\theta'$  são ângulos entre duas ligações vizinhas,  $\phi$  é o ângulo feito pela oscilação de uma ligação em torno de duas outras ligações vizinhas e  $F_{\theta\theta'\phi}$  é a constante de restituição da vibração próxima do equilíbrio.

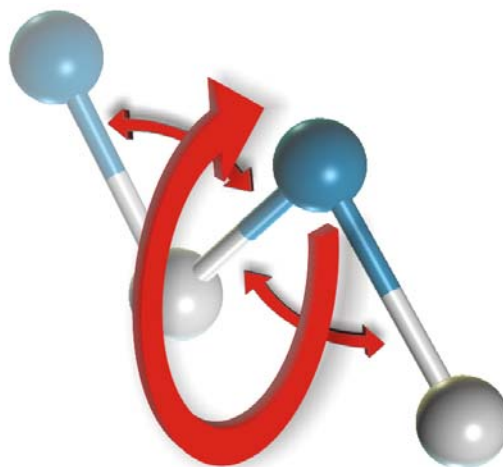


Figura 2.8: Interação torsão-ângulo-ângulo.

### Estiramento Quadrático

Envolve contração-estiramento de ligações químicas de ordem quadrática, conforme a Figura 2.9, expresso em termos dos comprimentos de ligações da seguinte forma:

$$V = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'\phi} (b - b_0) (b' - b'_0), \quad (2.13)$$

onde  $b$  e  $b'$  constituem as distâncias entre dois átomos que vibram no sentido da mesma ligação e  $F_{bb'\phi}$  é a constante de restituição da vibração próxima do equilíbrio.

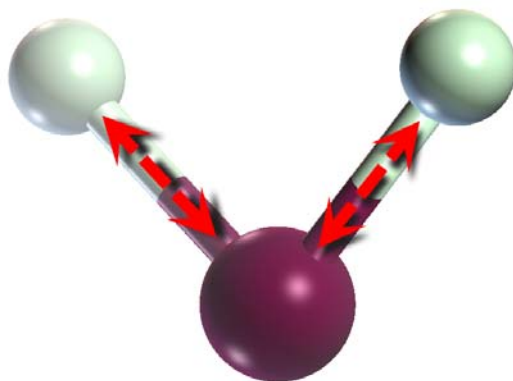


Figura 2.9: Interação estiramento-quadrático.

### Interação ligação-ângulo quadrática

Executa movimentos de contração-estiramento simultâneos à variação de ângulo das ligações químicas (Figura 2.10), descrito pela expressão a seguir:

$$V = \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0), \quad (2.14)$$

onde  $b$  representa a distância de contração-estiramento da ligação,  $\theta$  constitui o ângulo entre três átomos e  $F_{bb'\phi}$  é a constante que restitui a vibração na conformação próxima do equilíbrio.

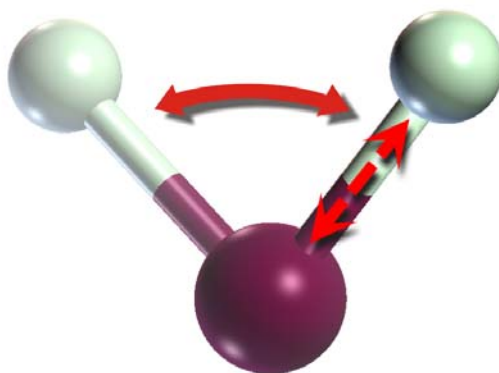


Figura 2.10: Interação ligação-ângulo quadrática.



### Interação ângulo-ângulo quadrática

Descreve a variação concomitante de ângulos em ligações químicas próximas, mostrado na Figura 2.11, descrito como:

$$\sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0), \quad (2.15)$$

onde  $\theta$  e  $\theta'$  representam dois ângulos entre quatro átomos coplanares e  $F_{\theta\theta'}$  é a constante de Hooke que tem a função de colocar esses átomos numa posição de equilíbrio.

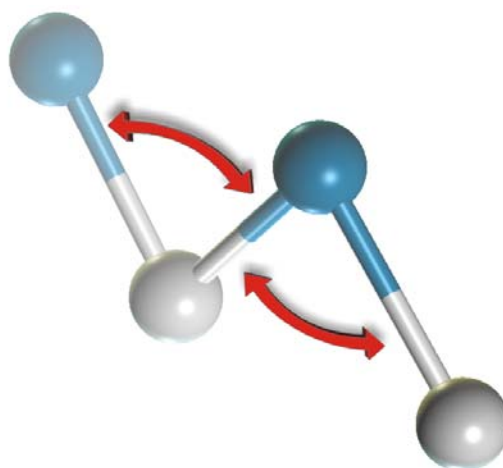


Figura 2.11: Interação ângulo-ângulo quadrática.

### Interação tensão fora-de-plano quadrática

Nesta interação, composta no mínimo por seis átomos, podemos observar (Figura 2.12) a tensão fora-de-plano em duas situações que compreendem ligações próximas, descritas da seguinte maneira:

$$V = \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi', \quad (2.16)$$

onde  $\chi$  e  $\chi'$  representam os ângulos formados pelo conjunto de quatro átomos com um plano superior e outro inferior e  $F_{xx'}$  é a constante de oscilação.

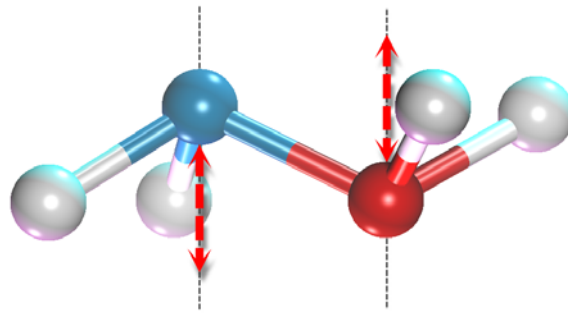


Figura 2.12: Interação tensão fora-de-plano quadrática.

### 2.2.6 Interações de van der Waals

Os potenciais estudados até o momento tratam de interações entre átomos ligados. No entanto agora trataremos de potenciais que atuam em sistemas de átomos não-ligados.

As interações entre átomos não-ligados covalentemente (Figura 2.13), podem ser tratadas por potenciais efetivos constituídos de termos de curto e longo alcance e que incluem a repulsão de nuvens eletrônicas, a atração de *van der Waals* e o termo eletrostático de *Coulomb*. Isso ocorre quando entre duas moléculas não há reações químicas.

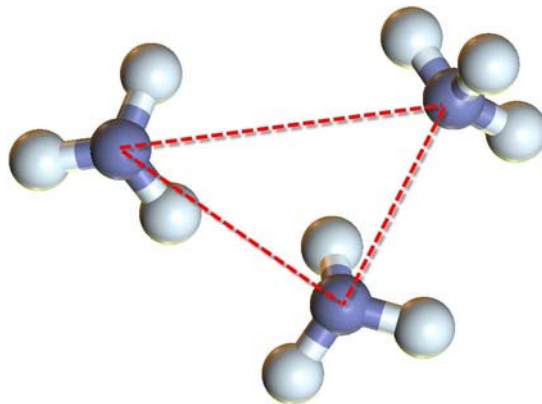


Figura 2.13: Interação de *van der Waals* entre três moléculas, onde não existe densidade de carga nas moléculas e, a interação é efetuada por potenciais efetivos constituídos de termos de curto e longo alcance.

Em uma molécula individual, a interação de cada átomo com os demais, pode ser descrita através dos primeiros e segundos vizinhos quimicamente ligados, cujas interações são tratadas através dos potenciais harmônicos já apresentados. O termo repulsivo de curto alcance, surge como uma correção na equação de estado dos gases ideais ( $PV = nRT$ ), e consideração do volume excluído no estudo desses gases. Microscopicamente esse termo está ligado à combinação de forças interatômicas com o princípio de exclusão de Pauli [33]. Como esse termo é de curtíssimo alcance, a energia potencial aumenta rapidamente com a aproximação entre os núcleos atômicos, devido a não interpenetração das nuvens eletrônicas dos átomos não ligados covalentemente.

No limite de baixas temperaturas há uma tendência de todos os gases condensarem, pois as forças atrativas superam a energia cinética das moléculas [34, 35]. O termo atrativo de van der Waals, aparece como uma correção para a pressão no tratamento de gases reais. Microscopicamente, esse termo é atribuído a pequenas flutuações na distribuição de cargas de um átomo na presença de outro átomo, gerando dipolos elétricos em sentidos opostos, e conseqüentemente interações atrativas entre os dipolos. Esta interação, ou dispersão de London [36], varia com o inverso da sexta potência da distância de separação entre os núcleos atômicos, sendo pois de longo alcance. Esse termo atrativo é combinado ao repulsivo para compor o potencial de *Lennard-Jones*, onde a repulsão interatômica varia com o inverso da décima segunda potência da distância que separa os núcleos

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|} \right)^6 \right], \quad (2.17)$$

onde  $\varepsilon$  é a profundidade do poço entre a barreira atrativa e a repulsiva e  $\sigma$  é o diâmetro de Lennard-Jones. Ambos são parâmetros ajustados experimentalmente e por cálculos teóricos. O poço é responsável tanto pela coesão das fases condensadas como pela estabilização conformacional de macromoléculas [37].

### 2.2.7 Interações Eletrostáticas

Quando dois átomos diferentes estão ligados covalentemente, os elétrons que formam esse tipo de ligação química poderão se deslocar preferencialmente sobre um dos átomos, devido às diferenças de eletronegatividade. Por isso, a maioria das ligações covalentes são consideradas como pequenos dipolos elétricos, cuja magnitude depende da diferença de eletronegatividade dos átomos que a compõem. Uma outra fonte de campo eletrostático surge nos grupos ionizáveis, que podem contribuir com cargas líquidas distribuídas por vários átomos vizinhos.

Um método bastante usado na determinação das cargas atômicas parciais é o cálculo *ab-initio* da densidade de carga no estado eletrônico fundamental [38]. Em campos de força moleculares, as cargas parciais são colocadas no ponto central dos átomos, dimensionados de acordo com o termo de *van der Waals*.

A energia potencial eletrostática é dada pela *lei de Coulomb*:

$$V(r) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

onde  $Q_i$  e  $Q_j$  são as cargas residuais dos átomos  $i$  e  $j$ , que estão separados por uma distância  $r_{ij}$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $\epsilon$  é a constante dielétrica que corrige  $\epsilon_0$  para considerar a polarizabilidade do meio.

Sabendo que a interação eletrostática varia com o inverso da distância de separação entre os átomos, conclui-se que esse termo é de longo alcance [39]. No entanto, para iniciar a simulação da dinâmica do sistema é preciso determinar um raio de corte (região onde as interações entre os átomos podem ser desprezadas).

Além do raio de corte a introdução de condições periódicas de contorno para interações de longo alcance na simulação de líquidos, tem se tornado uma possibilidade real, devido ao aumento da capacidade computacional [37]. Por exemplo, atualmente pode-se simular um sistema com um número da ordem de 20.000 átomos (que corresponde a uma proteína)

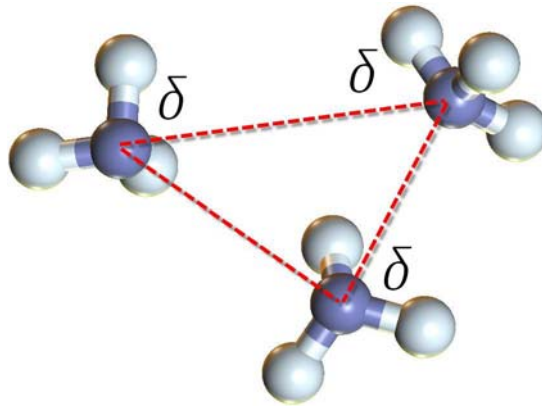


Figura 2.14: Interação eletrostática entre três moléculas, onde existe densidade de carga nas moléculas e, a interação é efetuada pelo potencial eletrostático clássico de Coulomb.

[40], num tempo de simulação de centenas de picosegundos. Estas simulações têm uma vantagem na descrição de um sistema líquido, pois torna-o mais realísticos e descreve com maior precisão os efeitos do solvente, permitindo o controle da pressão e da temperatura durante as simulações.

## 2.3 Modelos de Campo de Força Empíricos

Todos os termos descrito nas seções anteriores constituem a chamada Função Energia Potencial Empírica Total ou campo de força universal (*Universal Forcefield*), utilizado no programa Cerius2 [41]. Assim, juntando todos os termos formaremos a expressão geral do campo de força universal, como segue:

$$V(\vec{r}_N) = V_{ligados} + V_{n\tilde{a}o-ligados} \quad (2.19)$$

Onde, está sendo considerado um sistema constituído de  $N$  átomos. Sendo o  $V_{ligados}$  composto pelos seguintes termos:

$$V_{ligados} = \sum_d V(d) + \sum_\theta V(\theta) + \sum_\varphi V(\varphi) +$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\chi} V(\chi) + \sum_b \sum_{b'} V(b, b') + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} V(\theta, \theta') + \\ & \sum_b \sum_{\theta} V(b, \theta) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} V'(\theta, \theta') + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} V(\chi, \chi') \end{aligned} \quad (2.20)$$

e o potencial não-ligado ( $V_{\text{não-ligados}}$ ) é composto pelos termos

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N [V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{Lennard-Jones}}] \quad (2.21)$$

explicitando todos os termos em uma só equação, temos o campo de força universal

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_N) = & \sum_d D_d [1 - \exp(-a(d - d_0))]^2 + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\varphi} K_{\varphi} [1 + s \cos(n\varphi + \delta)] + \\ & \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \\ & \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'\phi} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \\ & \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi\chi' + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} \right). \end{aligned} \quad (2.22)$$

O primeiro termo na equação (2.22) representa a interação entre os pares de átomos ligados, modelados pelo potencial harmônico que aumenta a energia à medida que o comprimento se desvia do valor referencial. O segundo termo é um somatório sobre todos os ângulos de valência na molécula (um ângulo de valência é o ângulo formado entre três átomos A-B-C na qual A e C são ambos ligados a B), modelados outra vez usando um potencial harmônico. O terceiro termo na equação (2.22) é um potencial torsional que modela como a energia muda de acordo com os ângulos diedrais. Além de incluir os termos de interações cruzadas, como: tensão fora-de-plano, torsão ângulo-ângulo, estiramento quadrático, interação ligação-ângulo quadrática, interação ângulo-ângulo quadrática, interação tensão fora-de-plano com tensão fora-de-plano. E por fim, as últimas contribuições associa-se as interações entre átomos não-ligados. Isto é calculado entre todos os pares ( $i$  e  $j$ ) de átomos. Em um campo de força simples, os termos não-ligados são geralmente modelados usando um potencial de Coulomb para interações eletrostáticas e o potencial de Lennard-Jones para as interações de van de Waals [5].

Nome	Tipo de Sistema	Comentários
CHARMM	Biomoléculas	Existem muitas outras versões desse campo de força parametrizado [15–17]
CHARMm	Biomelecular e Orgânicos	Versão do CHARMM um pouco estendida e disponível nos Software da Accelrys [18]
MM3	Orgânico e Biomolecular	Superou o MM2 que modelava apenas campos orgânicos. Foi largamente testado para muitas formas modificadas de moléculas [19]
MM4	Hidrocarbonetos	Campo de Força desenvolvido por <i>Allinger et al.</i> para complementar o MM2 e MM3 [20–24]
OPLS	Biomoleculas e mesmos Orgânicos	Primeira parametrização de orgânicos em solvente, sendo proteínas [25, 26] e ácidos nucleicos [27]
ESFF	Geral	Estiramento/contração de ligações são modelados com o potencial de Morse [28]
ECEPP	Proteínas	Calcula somente interações não ligadas para estruturas fixadas [29, 30]
SHAPES	Trasição de Metais Compostos	Trabalha com orbitais atômicos [31]

Tabela 2.1: Alguns Campos de Forças de Mecânica Molecular encontradas nos software de química quântica para modelagem molecular [11].

# Capítulo 3

## Teoria do Funcional da Densidade - DFT

### 3.1 Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade [42, 43] (Density Functional Theory - DFT) é uma teoria para a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. A teoria do funcional da densidade tem se tornado um método muito popular e útil para tratar a matéria (átomos, moléculas e sólidos), como no cálculo de ligações químicas e em cálculos de estrutura eletrônica e de estrutura de bandas na física do estado sólido [47, 48]. O sucesso dessa teoria deve-se em boa parte ao equilíbrio entre o custo computacional e sua precisão, possibilitando que sistemas com maior número de átomos possam ser tratados. Esta teoria culminou como Prêmio Nobel de Química em 1998, o qual foi concedido a Walter Kohn [49], o criador da DFT, e John Pople [50], o qual implementou a teoria computacionalmente.

Esse tipo de cálculo é conhecido como cálculo de primeiros princípios ou como "*Ab Initio*", recebendo esse nome, porque a hamiltoniana que representa o sistema, é formada por termos que apresentam sempre um significado físico, ou seja, nenhum termo é colocado através



de parametrização ou argumentos empíricos. Portanto esse método *Ab Initio* permite realizar simulações de átomos em moléculas, nanoestruturas e outros sistemas com um número não muito grande de átomos.

Sabemos que a função de onda total  $\Psi(\vec{r})$  é o objeto de estudo fundamental da mecânica quântica de tal forma que, se  $\Psi(\vec{r})$  for conhecido, tem-se acesso a toda informação que pode ser conhecida sobre determinado estado do sistema. Isto é, sabe-se que em um sistema de  $N$  elétrons sujeitos a um potencial externo  $v(\vec{r})$  a função de onda  $\Psi$ , a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e todas as demais propriedades do estado fundamental desse sistema são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger de muitos elétrons. Uma vez que  $v(\vec{r})$  define a Hamiltoniana desse sistema, todas as propriedades anteriores serão funcionais de  $v(\vec{r})$ . Mas o problema é que a função de onda é uma quantidade que depende de  $4N$  graus de liberdade espaciais ( $3N$  graus espaciais e  $N$  graus de spin). Isto torna o tratamento computacional muito difícil.

Assim, ao invés disso, Pierre Hohenberg e Walter Kohn [42] sugeriram usar a densidade eletrônica do sistema  $\rho(\vec{r})$  como objeto fundamental, sendo esta dependente somente de três graus de liberdade espaciais e portanto resultando em equações no espaço tridimensional associadas a  $\rho(\vec{r})$  muito mais simples do que a equação de Schrödinger. A contribuição destes autores para a DFT foi enunciada por meio de dois teoremas em 1964. Posteriormente, um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 por W. Kohn e L. Sham [43]. Além disso, é útil lembrar que antes de 1964 as teorias na área da estrutura eletrônica da matéria eram baseadas nos trabalhos de Thomas e Fermi, que foram apresentados através de modelos em meados de 1920 [51, 52].

## 3.2 Densidade Eletrônica

A densidade total para um dado estado de um sistema eletrônico é entendida como: o número total de elétrons por unidade de volume nesse determinado estado [54]. Tal quantidade é designada por  $\rho(\vec{r})$  e ela é definida em termos da função de onda total como a integral múltipla sobre as coordenadas de spin de todos os elétrons e sobre todas as outras coordenadas espaciais, exceto em  $\vec{r}$ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \cdots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N ds_1 \cdots ds_N, \quad (3.1)$$

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

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (3.2)$$

Ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente por difração de elétrons [55]. Uma de suas características importantes é que em qualquer posição de um átomo,  $\rho(\vec{r})$  exibe um máximo com um valor finito, devido a força atrativa exercida pela carga positiva do núcleo. Porém, nestas posições o gradiente da densidade tem uma descontinuidade e um pico aparece. Este pico é uma consequência da singularidade na parte da hamiltoniana  $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$  quando  $r_{iA} \rightarrow 0$  (Apêndice sistemas multieletrônico) [56]. Atualmente, tem se reconhecido que as propriedades do pico estão intimamente relacionadas com a carga nuclear  $Z_A$  do núcleo  $A$  de acordo com:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \quad (3.3)$$

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

seja,

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp\left[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|\right], \quad (3.4)$$

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

### 3.3 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O modelo mais antigo na área de estrutura eletrônica é o modelo de Thomas-Fermi [51, 52]. No entanto, esse modelo não gera bons resultados quando é aplicado a átomos ou moléculas, já que eles assumiram uma forma muito simplificada para descrever a energia cinética, e os termos de troca e correlação eletrônica são desprezados. Porém, a situação mudou quando Hohenberg e Kohn publicaram um artigo em 1964 [42], demonstrando através de dois teoremas que a energia do estado fundamental e outras propriedades são unicamente definidas pela densidade eletrônica.

A demonstração de Hohenberg-Kohn é para formular a teoria do formalismo da densidade como uma teoria exata para sistemas de muitos elétrons. A teoria é aplicada para sistemas eletrônicos que interagem sob a ação de um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , incluindo alguns problemas de elétrons e núcleo fixado, onde a hamiltoniana pode ser escrita

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.5)$$

A teoria do funcional da densidade é baseada em dois teoremas provados primeiramente por Hohenberg e Kohn. A figura 3.1 ilustra uma representação esquemática das relações estabelecidas por estes cientistas.

Agora, recordando a forma da hamiltoniana eletrônica de um sistema de muitos

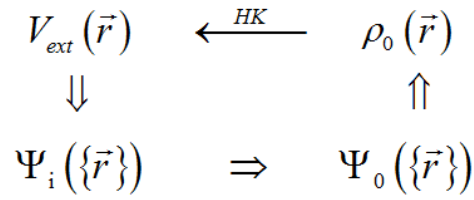


Figura 3.1: Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas espessas representam a usual solução da equação de Schrödinger, onde o potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  determina todos os estados do sistema  $\Psi_i(\{\vec{r}\})$ , incluindo o estado fundamental  $\Psi_0(\{\vec{r}\})$  e a densidade de estado  $n_0(\vec{r})$ . No entanto, a seta delgada "HK" denota o teorema de Hohenberg-Kohn, a qual completa o ciclo.

elétrons dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [1], temos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.6)$$

onde, esta equação pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (3.7)$$

O termo  $v(\vec{r}_i)$  na equação (3.6) e a energia de repulsão núcleo-núcleo  $V_{nn}$  são dados respectivamente por:

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad v_{nn} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}, \quad (3.8)$$

de tal forma que a energia total do sistema é igual a

$$W = E + V_{nn}. \quad (3.9)$$

Sabendo que é possível determinar tanto a função de onda quanto a energia total do estado fundamental do sistema minimizando o funcional de energia  $E[\Psi]$  através do método variacional [53], isto é,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (3.10)$$

Agora que foi apresentado o formalismo de Schrödinger, vimos que para um sistema de  $N$  elétrons, o potencial externo  $v(\vec{r})$  constrói completamente a hamiltoniana da equação (3.6). Assim,  $N$  e  $v(\vec{r})$  determinam todas as propriedades do estado fundamental (não degenerado), pois o potencial define uma estrutura nuclear para um sistema, o qual junto com o número de elétrons é determinada todas as propriedades eletrônicas. Porém, ao invés de,  $N$  e  $v(\vec{r})$ , Hohenberg e Kohn postularam que a variável básica da DFT seria a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Porém, Como já vimos, isso gerou dois teoremas que seram discutidos a seguir.

### 1º Teorema:

Hohenberg e Kohn demonstraram que o potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  de um sistemas de partículas interagetes é determinado unicamente pela densidade  $\rho_0(\vec{r})$  do estado fundamental do sistema, exceto por uma constante.

### Prova do 1º Teorema:

Considere as expressões gerais para a densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$  e energia  $E$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d^3r_2 \cdots d^3r_N \sum_{\sigma_1} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \cdots, \vec{r}_N)|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2 \cdots d^3r_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \cdots, \vec{r}_N)|^2} \quad (3.11)$$

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{II}, \quad (3.12)$$

onde estas expressões estão em termos de funções de onda de muitos corpos. Agora, supondo que exista dois potenciais externos distintos  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$  e  $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$  os quais diferem por mais de uma constante, porém conduzem a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  de estado fundamental.

No entanto, os dois potenciais geram duas hamiltonianas diferentes,  $\hat{H}^{(1)}$  e  $\hat{H}^{(2)}$ , as quais têm diferentes funções de onda para o estado fundamental,  $\Psi^{(1)}$  e  $\Psi^{(2)}$ , entretanto será

suposto que estas duas funções de onda tenham a mesma densidade do estado fundamental.

Desde que  $\Psi^{(2)}$  não seja o estado fundamental de  $\hat{H}^{(1)}$ , segue que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.13)$$

a inequação acima significa que, se o estado fundamental é não-degenerado (implicação colocada por Hohenberg e Kohn), é impossível encontrar uma auto-energia menor que a do estado fundamental, quando a autofunção utilizada não é a do estado fundamental de  $\hat{H}^{(1)}$ .

Reescrevendo o último termo da equação (3.13), teremos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Assim, tem que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}), \quad (3.15)$$

por outro lado se for considerado  $E^{(2)}$  exatamente da mesma maneira, será encontrada a mesma equação (3.15), com apenas os índices (1) e (2) intercalados,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.16)$$

Tomando o último termo desta equação, temos

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.17)$$

logo a equação (3.16) pode ser reescrita como

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (3.18)$$

Agora, comparando a equação (3.15) com a equação (3.18), como está escrito abaixo:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}) \quad (3.19)$$

e

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}), \quad (3.20)$$

Obtém-se uma inequação contraditória

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (3.21)$$

Isso estabelece o resultado desejado. Pois os potenciais externos não podem ser diferentes por mais de uma constante. Assim, por consequência geram a mesma densidade de carga do estado fundamental não-degenerado. Em suma, a densidade determina unicamente o potencial externo a menos de uma constante.

**2º Teorema:**

Um funcional universal para a energia  $E[\rho]$  em termos da densidade  $\rho(\vec{r})$  pode ser definido, valendo para qualquer potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Sendo que, tanto esse  $V_{ext}(\vec{r})$  particular, como a energia exata do estado fundamental, quanto o valor mínimo global desse funcional e também a densidade  $\rho(\vec{r})$  que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental.

**Prova do 2º Teorema:**

Uma vez definido o funcional de energia  $E[\rho]$  em relação a densidade  $\rho(\vec{r})$  e entendido o significado desse funcional é possível provar esse teorema. A prova original de Hohenberg-Kohn é restrita a densidade  $\rho_0(\vec{r})$  que é a densidade de estados fundamentais da hamiltoniana eletrônica com o mesmo potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Cada densidade determina um chamado "V-representável". Isso define o espaço de possibilidades para a densidade na construção de funcionais de energia. Desde que todas as propriedades do sistema (energia cinética, energia potencial, etc.) são unicamente determinadas se  $\rho(\vec{r})$  for especificada, então cada uma dessas propriedades podem ser entendidas como um funcional de  $\rho(\vec{r})$ , incluindo o funcional energia total

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{II}$$

$$\equiv F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{II}, \quad (3.22)$$

onde,  $E_{II}$  é a energia de interação do núcleo. O funcional  $F_{HK}[\rho]$  definido em (3.22) inclui todas as energias internas, cinética e potencial do sistema de interação do elétron,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho], \quad (3.23)$$

na qual deve ser universal pela construção desde a energia cinética até a energia de interação de partículas, sendo funcionais unicamente da densidade. Em outras palavras, o funcional universal de Hohenberg-Kohn é construído a partir do valor esperado da soma dos operadores energia cinética ( $\hat{T}$ ) e repulsão interna elétron-elétron ( $\hat{V}_{int}$ ) com a função de onda do estado fundamental  $\Psi$  que gera uma densidade  $\rho$ , sendo a única que fornece a menor energia,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \Psi \rangle. \quad (3.24)$$

Mas na verdade, não existe uma forma explícita (aproximada ou exata) para  $F_{HK}[\rho]$  que possa ser aplicada a qualquer sistema já que ele é um funcional universal de  $\rho(\vec{r})$ . Se  $F_{HK}[\rho]$  for conhecido exatamente a equação de Schrödinger seria resolvida exatamente (sem aproximações). No entanto, até agora não foi encontrada uma forma explícita exata para  $F_{HK}[\rho]$ , que contenha os funcionais de energia cinética  $T[\rho]$  e interação elétron-elétron  $V_{int}[\rho]$ . Porém, o termo clássico  $V_{int}[\rho]$ , denominado de interação coulombiana, já é bem conhecido

$$V_{int}[\rho] = E_{Hartree}[\rho] + E_{ncl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ncl}[\rho], \quad (3.25)$$

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

Agora considerando um sistema com a densidade de estado fundamental  $\rho^{(1)}(\vec{r})$  correspondendo ao potencial externo  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ . O funcional de energia de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado da hamiltoniana num único estado fundamental, o qual tem função



de onda  $\Psi^{(1)}$

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.26)$$

No entanto, se considerarmos uma densidade diferente,  $\rho^{(2)}(\vec{r})$ , a qual necessariamente corresponde a uma função de onda  $\Psi^{(2)}$ . Segue imediatamente que a energia  $E^{(2)}$  desse estado é maior que  $E^{(1)}$ , assim

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (3.27)$$

Ou seja, isto significa que para qualquer densidade tentativa  $\rho^{(2)}(\vec{r})$  que satisfaça os pré-requisitos para que seja considerada uma densidade válida, a energia total obtida do funcional dada pela equação (3.22), será sempre maior que a energia exata do estado fundamental.

Portanto, a energia dada por (3.22) em termos do funcional de Hohenberg-Kohn avaliada pela correta densidade de estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  é exatamente mais baixa que o valor dessa expressão para alguma outra densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Resumindo o que temos mostrado até agora. Primeiro, todas as propriedades de um sistema definido por um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  são determinadas pela densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Em particular, a energia do estado fundamental associada com uma densidade  $\rho$  é calculada através do funcional  $F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{II}$ . Segundo, este funcional atinge seu valor mínimo em relação a todas as densidades permitidas, se e somente se, a densidade de tentativa inicial for igual a densidade exata do estado fundamental, isto é, para  $\rho^{(1)}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ . Conseqüentemente, a aplicabilidade deste método variacional é limitado a energia do estado fundamental, já que a propriedade que fornece a menor energia possível do sistema é explicitamente usada. Portanto, não podemos utilizar diretamente esta estratégia para o problema, onde o objetivo é determinar energias e propriedades de estados excitados eletronicamente. Além disso, é por este motivo que a Teoria do Funcional da Densidade é uma teoria exata apenas para o estado fundamental.

## 3.4 Ansatz de Kohn-Sham

A teoria do funcional da densidade é o método mais amplamente utilizado para cálculos de estrutura eletrônica, por causa da aproximação proposta por Kohn e Sham em 1965, que substitui o problema original de muitos corpos interagentes por um problema auxiliar de partículas independentes [43].

Isso é chamado de um Ansatz, ou seja, é uma tentativa ou aproximação. Entendido também como uma suposição matemática, especialmente sobre a forma de uma função desconhecida, a qual é feita em ordem para facilitar a solução de uma equação ou problema.

Em princípio, esse procedimento empregado por Kohn e Sham, conduz ao cálculo exato de propriedades de sistemas de muitos corpos, usando o método de partículas independentes; na prática, isso tem permitido gerar formulações aproximadas com notável sucesso [45]. Assim como o método de auto consistência [46], a aproximação de Kohn-Sham envolve partículas independentes, mas com uma densidade de partículas interagentes [43].

Agora, será apresentada a formulação básica da aproximação de Kohn-Sham e as idéias para construir o ícone principal: o funcional de energia de troca e correlação (exchange-correlation)  $E_{ex}[\rho]$ .

### 3.4.1 Formalismo de Kohn-Sham

A aproximação de Kohn-Sham tem o objetivo de substituir as interações complicadas de um sistema de muitos corpos obedecendo a hamiltoniana

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_l \frac{\nabla_l^2}{M_l} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|}, \quad (3.28)$$

por um sistema auxiliar que pode ser resolvido muito facilmente. O ansatz de Kohn-Sham assume que a densidade do estado fundamental do sistema original interagente é igual a

de algum sistema não-interagente. Isso conduz a equações de partículas independentes que descrevem um sistema não-interagente, onde pode ser considerado exatamente solúvel. Contudo, ainda é preciso incluir termos de muitos corpos na hamiltoniana para que esse sistema de partículas independentes descreva perfeitamente o problema real (sistemas multi-eletrônicos), sendo assim, esses termos são implementados no funcional de troca e correlação (exchange-correlation) da densidade, que é um dos termos da hamiltoniana não-interagente. Pela solução da equação encontramos a densidade do estado fundamental e a energia do sistema interagente original com uma precisão limitada unicamente pelas aproximações no funcional de troca e correlação.

Na realidade, as equações de Kohn-Sham têm conduzido à aproximações muito úteis, que atualmente estão sendo a base da maioria dos cálculos conhecidos como predições "Ab initio"(primeiros princípios) de propriedades da matéria condensada e sistemas moleculares grandes. O funcional de exchange-correlation pode ser construído por meio de duas aproximações básicas: pela aproximação de densidade local (local density approximation - LDA) ou por várias aproximações de gradiente generalizado (generalized-gradient approximations - GGA). Entretanto, estas aproximações falham para muitos casos onde o sistema apresenta elétrons fortemente correlacionados. Isso conduz a situações presentes, nas quais há grande interesse de se construir um funcional que seja utilizado e manipulado de tal forma que as dificuldades e falhas sejam vencidas. A partir disso, é possível calcular as propriedades de estrutura eletrônica desses sistemas com maior acurácia, lembrando que todos os métodos de cálculo de propriedades eletrônicas enfrentam dificuldades para resolver sistemas multi-eletrônicos fortemente correlacionados.

O ansatz de Kohn e Sham é aplicado para o estado fundamental, mesmo assim, pode ser aplicado aos mais diversos sistemas que visam obter informações de propriedades eletrônicas. Para melhorar o entendimento sobre as idéias de Kohn-Sham a figura 3.2 representa o primeiro step do ansatz. Os teoremas mais fundamentais da teoria do funcional da densidade (seção 3.3) mostra que em princípio a densidade do estado fundamental determina todas as

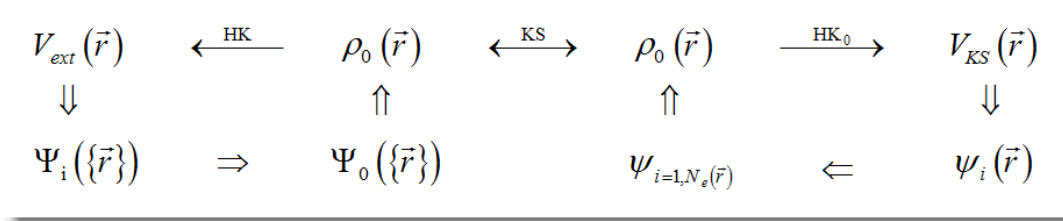


Figura 3.2: Representação esquemática do ansatz de Kohn-Sham. A notação  $HK_0$  denota o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não-interagente. A seta com índice  $KS$  faz a conexão em ambas as direções entre o sistema de muitos-corpos interagentes e o sistema de partículas-independentes, as demais setas representam a ligação de algum ponto a outro, ou seja, a solução do problema de Kohn-Sham de partículas independentes determina todas as propriedades de um sistema de muitos-corpos.

propriedades. Um grande desafio nos trabalhos teóricos atuais é desenvolver métodos para calcular propriedades do estado excitado. Pois a DFT é uma teoria do estado fundamental.

O ansatz de Kohn-Sham apoia-se sobre duas suposições:

- A densidade exata do estado fundamental pode ser determinada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes. Isso é chamado de "V-representável-não-interagente" e conduz a uma relação entre os sistemas real e auxiliar mostrado na figura 3.2;
- A hamiltoniana é escolhida para ter um operador de energia cinética usual e um potencial local efetivo  $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$  atuando no elétron de spin  $\sigma$  no ponto  $\vec{r}$ . A forma local não é essencial, mas é uma simplificação extremamente útil que é muitas vezes entendida como definição característica da aproximação de Kohn-Sham. Como na seção 3.3 foi assumido que o potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  é independente do spin (interações spin-órbita são desprezadas); no entanto, exceto no caso que os spin são simétricos, o potencial efetivo auxiliar  $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$  pode ser dependente do spin dando a correta densidade de cada spin.

O atual cálculo é executado para um sistema auxiliar de partículas-independentes definido pela hamiltoniana auxiliar

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (3.29)$$

onde, usou-se unidades atômicas Hartree  $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ . Neste ponto a forma de  $V(\vec{r})$  não é especificada e a expressão pode ser aplicada para todo  $V(\vec{r})$  no mesmo limite de interação, em seguida define o funcional para um limite de densidade. A densidade do sistema auxiliar é dada pelo somatório do quadrado dos orbitais

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.30)$$

a energia cinética de partículas-independentes  $T_s$  é dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i|^2, \quad (3.31)$$

e a energia de interação coulombiana clássica como auto-interação da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , expressa por

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.32)$$

A aproximação de Kohn-Sham para descrever a completa interação do problema de muitos-corpos é feita com o objetivo de reescrever a expressão de Hohenberg-Kohn para a energia do estado fundamental, equação (3.22), na forma

$$E_{KS} = T_s[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{Hartree}[\rho] + E_{II} + E_{xc}[\rho]. \quad (3.33)$$

Onde,  $V_{ext}$  é o potencial externo devido o núcleo e algum outro potencial externo,  $E_{II}$  é a interação entre os núcleos e  $E_{xc}$  é a energia de troca e correlação. Assim, somando o termo  $V_{ext}$ ,  $E_{Hartree}$  e  $E_{II}$ , obtém-se a energia clássica de *Coulomb*. A energia cinética  $T_s$  de partículas independentes é dada explicitamente como um funcional de orbitais; entretanto,  $T_s$  deve ser um funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$  pelos argumentos de Hohenberg-Kohn aplicados na hamiltoniana de partículas independentes, equação (3.29).

Todos os efeitos de troca e correlação da interação de muitos-corpos são agrupados no funcional de energia  $E_{xc}$ . Comparando a energia de Hohenberg-Kohn (3.22) e a energia de

Kohn-Shan (3.33), encontra-se que  $E_{xc}$  pode ser escrita em termos do funcional de Hohenberg-Kohn, equação (3.23), como

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho]), \quad (3.34)$$

ou de forma mais explícita

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[\rho], \quad (3.35)$$

sendo que,  $[\rho]$  denota um funcional de densidade  $\rho(\vec{r})$  o qual depende da posição espacial de  $\vec{r}$  (podendo também depender no spin). Agora é possível ver que  $E_{xc}[\rho]$  pode ser um funcional. Essa última equação mostra explicitamente que  $E_{xc}$  é justamente a diferença da energia cinética com a energia de interação interna da verdadeira interação do sistema multieletrônico, colocada nesse sistema fictício de partículas independentes, onde a interação elétron-elétron é substituída pela energia de *Hartree*. Se o funcional universal  $E_{xc}[\rho]$  definido em (3.35) é conhecido, então a energia exata do estado fundamental de um problema de muitos elétrons, poderá ser encontrada resolvendo a equação de Kohn-Sham para partículas independentes.

## 3.5 Teoria de Kohn-Sham

Na seção 3.3, foi apresentado os teoremas de Hohenberg-Kohn. Vimos que estes postulam a existência de uma densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  capaz de fornecer a energia total  $E_0$  e todas as propriedades do estado fundamental. No entanto, existe um problema, pois estes teoremas não fornecem informações de como o funcional que gera a energia total do sistema no estado fundamental deve ser construída. Isto é, até esse ponto, resolver o problema de muitos elétrons ainda está muito difícil, pois os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem nenhuma dica para se encontrar uma aproximação que construa os funcionais desconhecidos.

Na busca para encontrar uma solução para esse problema, Kohn e Shan [43], sugeriram em 1965, uma forma de aproximar os funcionais desconhecidos, isto é,  $T[\rho]$  e  $E_{ncl}[\rho]$ . O formalismo de Kohn-Shan obteve um grande sucesso e popularidade, pelo motivo dele não trabalhar exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas também com um tipo especial de função de onda de um elétron conhecida como orbital. Seguindo, será detalhado como tudo isso é feito.

Como já foi visto na seção 3.4, Kohn e Sham introduziram o conceito de um sistema de referência não-interagente, mas com densidade eletrônica total igual a densidade do sistema de muitos elétrons interagentes, construído através de um conjunto de orbitais, de forma que a maior parte da energia cinética pode ser calculada com boa acurácia. O restante é somado com as demais contribuições de energias desconhecidas, como as contribuições não-clássicas de repulsão elétron-elétron, mas todas são usualmente pequenas. Assim, aplicando esse método para calcular a energia total do estado fundamental do problema de muitos elétrons interagentes, é possível ver claramente que a maior parte dos termos são calculados exatamente, restando apenas uma pequena parte da energia total para ser determinada por um funcional aproximado.

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}), \quad (3.36)$$

sendo

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (3.37)$$

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

Pelo ansatz, viu-se que Kohn e Sham consideraram um sistema de referência não-interagente com a hamiltoniana eletrônica total dada por  $\hat{H}_{aux}$ , mas levando em conta todas as partículas, ou seja,

$$\hat{H}_s = \hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_s(\vec{r}) \quad (3.38)$$

cuja hamiltoniana de um elétron pode ser identificada por meio da equação (3.38), como

$$\hat{h}_s = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}). \quad (3.39)$$

Analisando a equação (3.38) observamos que não existem termos de repulsão elétron-elétron, sendo que a densidade eletrônica do estado fundamental é exatamente igual a  $\rho_0$ . Para este sistema, a função de onda exata do estado fundamental será igual a um determinante de Slater [44],

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \cdots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \cdots & \psi_N^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \cdots & \psi_N^N \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

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

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (3.41)$$

Para que o sistema imaginário se torne equivalente ao sistema real, é preciso estabelecer um potencial efetivo  $v_s$  tal que a densidade resultante da soma do módulo do quadrado dos orbitais  $\psi_i^j$  seja igual a densidade do estado fundamental do sistema real de elétrons interagentes, ou seja,

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (3.42)$$

Kohn e Sham entenderam que não podiam determinar exatamente a energia cinética através de um funcional explícito. Então, concentraram-se no cálculo da maior parte possível da energia cinética real exata. O restante é tratado de uma forma aproximada. Assim, a energia



cinética exata do sistema de referência não-interagente, com a mesma densidade do sistema real interagente, pode ser escrita como:

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle \quad (3.43)$$

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_s | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_s \rangle. \quad (3.44)$$

Em geral, a energia cinética das partículas não-interagentes não é igual a energia cinética real do sistema interagente, mesmo quando os sistemas possuem a mesma densidade eletrônica. Por isso, Kohn e Sham propuseram a seguinte separação do funcional  $F_{HK}[\rho]$ , na equação (3.37) como:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.45)$$

onde  $E_{xc}$ , é a energia de troca e correlação (ou exchange-correlation), definida através da equação (3.45) como:

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{int}[\rho] - E_{Hartree}[\rho]), \quad (3.46)$$

sendo  $V_{int}[\rho] = E_{Hartree}[\rho] + E_{ncl}[\rho]$ , temos

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + E_{ncl}[\rho] \quad (3.47)$$

ou

$$E_{xc}[\rho] \equiv T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (3.48)$$

onde  $T_c[\rho]$ , é a parte residual da energia cinética real, a qual não está incluída em  $T_s$  e simplesmente é adicionada as contribuições eletrostáticas não-clássicas para formar o termo de troca e correlação. Em outras palavras,  $E_{xc}$  é o funcional que contém tudo que é desconhecido, isto é, toda a parte que não se sabe expressar explicitamente como um funcional exato da densidade eletrônica. Ainda, temos que  $E_{xc}$  não contém apenas os efeitos não clássicos da correção de auto-interação, troca e correlação, as quais são contribuições à energia potencial do sistema, mas também uma parte restante da energia cinética real.

### 3.5.1 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham ainda precisavam encontrar uma forma de como determinar unicamente os orbitais no sistema de referência não-interagente. De forma mais clara, eles precisavam definir o potencial  $v_s$  tal que a função de onda  $\Psi_s$  fosse igual a um único determinante de Slater, caracterizado exatamente pela mesma densidade que o sistema real. Assim, para resolver esse problema, Kohn e Sham escreveram uma expressão para a energia do sistema real interagente em termos da separação feita na equação (3.45)

$$\begin{aligned} E[\rho] &= F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho] \\ E[\rho] &= T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \end{aligned} \quad (3.49)$$

explicitando os termos e considerando a equação (3.42)

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r}) d^3r \quad (3.50)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_s | \nabla_i^2 | \psi_s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \int |\psi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_j(\vec{r}')|^2 d^3r d^3r' + \\ &+ E_{xc}[\rho] + \sum_i \int v(\vec{r}) |\psi_i(\vec{r})|^2 d^3r. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Olhando para a equação acima, percebermos que o único termo que não possui forma explícita é o desconhecido  $E_{xc}$ . Lembrando que o potencial externo  $v(\vec{r})$  é conhecido e para o caso de sistemas poliatômicos, este potencial é igual à atração elétron-núcleo, ou seja,

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (3.52)$$

onde o índice  $A$  está associado aos núcleos e o índice  $i$  está associado aos elétrons. Assim, o problema de encontrar a energia do estado fundamental é resolvido através do método variacional. Portanto,  $\delta E[\rho]$  é igual a zero quando a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  sofre pequenas

variações e  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$  será igual a  $N$ . Desta forma utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, o problema resume-se em encontrar os extremos da Lagrangeana  $L[\{\psi_i(\vec{r})\}]$ , sendo expresso por

$$L[\{\psi_i\}] = E[\rho] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.53)$$

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

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0. \quad (3.54)$$

Utilizando a equação (3.51),  $E[\rho]$  e substituindo em (3.53), depois derivando em relação a  $\psi_i^*$ , como mostra a equação acima, obteremos:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (3.55)$$

ou ainda,

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad , i = 1, 2, \dots, N. \quad (3.56)$$

Agora comparando esta ultima expressão com a equação (3.41), para um elétron do sistema de referência de partículas independentes de Kohn-Sham, encontra-se que estas expressões são idênticas, se o potencial efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$  for igual ao potencial de Kohn-Sham  $v_s(\vec{r})$ , isto é,

$$v_s(\vec{r}) \equiv v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (3.57)$$

onde

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (3.58)$$

sendo  $v_{xc}$  o potencial de troca e correlação, definido como a derivada do funcional de energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  em relação a  $\rho(\vec{r})$ .

A equação (3.55) foi obtida de forma exata, ou seja, não foi em nenhum momento parametrizada. Além disso, é análoga a equação de Schrödinger, sob um potencial efetivo dado pela equação (3.57). Portanto as equações (3.55) e (3.56) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham, isto é, existem  $N$  equações de um elétron que devem ser resolvidas

de forma auto-consistente, conforme mostra a figura 3.3. Portanto as  $N$  equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas iterativamente, isto ocorre porque, para resolver as equações de Schrödinger para um elétron, é necessário o conhecimento do potencial, no caso  $v_s$ , que por consequência é determinado os orbitais  $\psi_i$  e portanto a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , pela equação (3.42) e a energia do estado fundamental, expressão (3.51). Ou seja, para resolver esse problema, assume-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se  $v_{ef}(\vec{r})$  e resolve-se a equação (3.56); deste modo uma nova densidade é obtida e o processo continua até que a auto-consistência seja alcançada.

Substituindo (3.55) ou (3.56) na equação da energia eletrônica total (3.51), obtermos uma equação em função de  $\varepsilon_i$

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r, \quad (3.59)$$

onde

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \left[ v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \left[ v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r}) \right] | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}(\vec{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_{KS}[\rho] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Analisando a equação da energia eletrônica total do estado fundamental, é possível ver que a energia não é simplesmente a soma das energias orbitais  $\varepsilon_i$ . Lembrando que  $\varepsilon_i$  são objetos complementares que surgem da idéia de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes, ou ainda, eles são os autovalores da equação de Schrödinger auxiliar de uma partícula, cujas autofunções (orbitais) geram a densidade do estado fundamental correta. Portanto, apenas a densidade possui um significado físico nas equações de Kohn-Sham. Assim os autovalores de Kohn-Sham dão somente uma semelhança semiquantitativa do comportamento da energia real, o que acaba não sendo um resultado tão confiável quantitativamente, sendo uma exceção

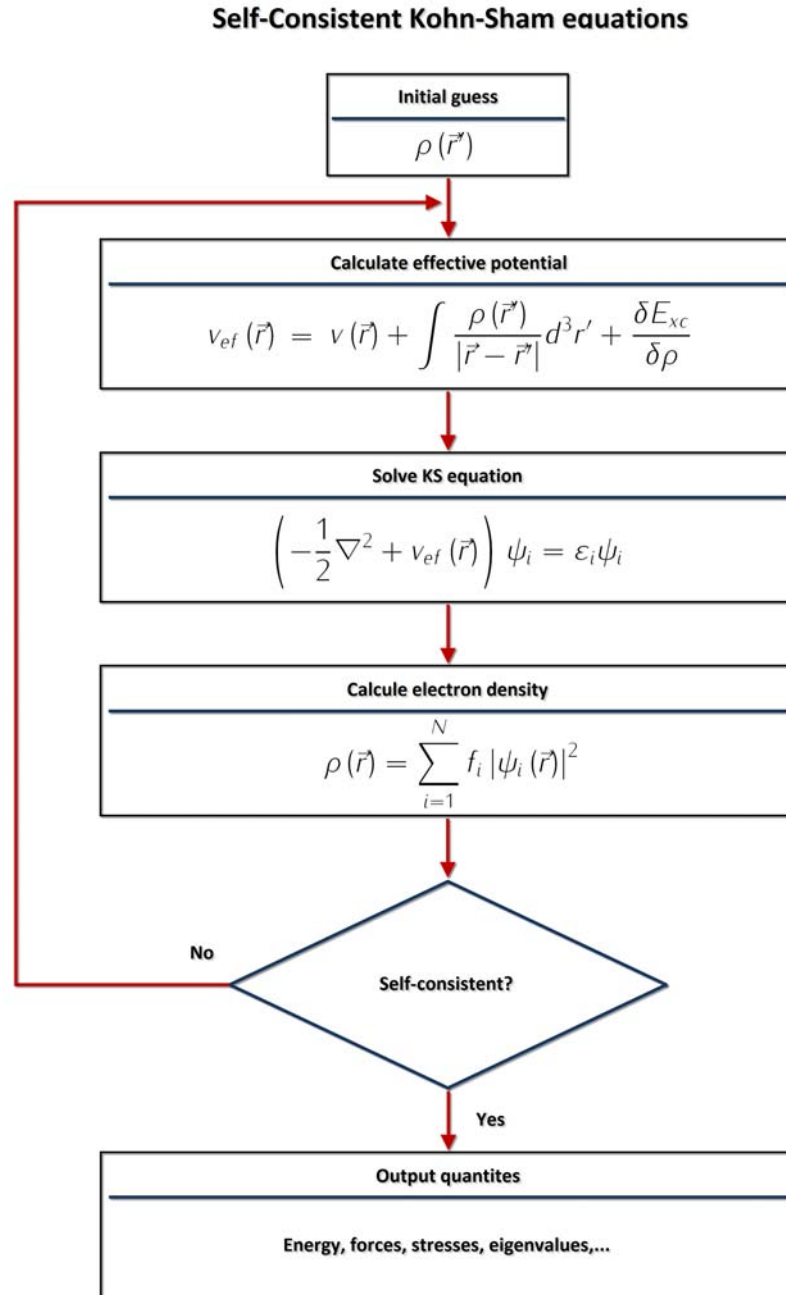


Figura 3.3: Representação esquemática do loop de auto-consistência da solução da equação de Kohn-Sham. [46]

a essa observação o autovalor do orbital mais alto ocupado (HOMO), que apresenta um resultado com precisão aceitável.

Em suma, se assumirmos que o funcional de troca e correlação é conhecido, podemos encontrar a densidade eletrônica do sistema e conseqüentemente as soluções da equação de Schrödinger. E, o maior custo computacional na resolução de problemas relacionados a DFT está no processo de minimização de energia. No entanto, o sucesso dos resultados obtidos pelo uso da DFT em conjunto com as equações de Kohn-Sham está inteiramente relacionada com a escolha apropriada para o potencial de troca e correlação  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Com isso, existem várias aproximações para esse termo, nas quais, podemos destacar duas que são largamente utilizadas para fazer cálculos de estruturas eletrônicas, a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

## 3.6 O funcional de troca-correlação

### 3.6.1 Introdução

O principal desafio do método de Kohn-Shan é descobrir um funcional que determine os termos de troca e correlação, pois são desconhecidos, e além do mais, existe um procedimento definitivo para sua implementação. Para resolver esse problema, algumas aproximações foram propostas na literatura [46, 61]. Antes de apresentarmos as aproximações, é preciso lembrar que os termos que compõem o funcional de  $E_{xc}$  são: a energia cinética residual do sistema real, a energia de troca (devido a antissimetria do sistema), a energia de correlação coulombiana (repulsão inter-eletrônica) e a de correção de auto-interação (Self-Interaction Correction - SIC). Esta última, refere-se ao fato de que a expressão clássica da repulsão da

nuvem eletrônica, permite levar em conta a interação de um elétron com a densidade de carga criada por ele mesmo, o que deve ser compensado.

### 3.6.2 Aproximação da Densidade local (LDA - Local Density Approximation)

Historicamente a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  é a aproximação da densidade local (LDA). Nesta aproximação a densidade eletrônica é considerada como um gás de elétrons uniforme, cuja densidade eletrônica é constante por todo o espaço [62]. Portanto a aproximação LDA vale para sistemas em que  $\rho(\vec{r})$  varia lentamente, ou seja, a energia  $E_{xc}[\rho]$  é dada pelo funcional local

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3r, \quad (3.61)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Na aproximação LDA, a energia  $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  é formada pela soma de dois termos [61]: o primeiro é o de troca ( $\varepsilon_x^{hom}(\rho)$ ) e o segundo de correlação ( $\varepsilon_c^{hom}(\rho)$ ). Na qual, o primeiro é obtido exatamente para um gás de elétrons homogêneo (da mesma forma que é feito no modelo de Thomas-Fermi [51, 52]), sendo o termo de troca  $\varepsilon_x^{hom}(\rho) \propto \rho^{1/3}$  [48]. No entanto, o termo de correlação não tem uma forma analítica, por isso tem que ser parametrizado. Então, vários autores como Vasko, Wilk e Nusair [63], Perdew e Zunger [64], entre outros, fizeram a parametrização desses funcionais, com o objetivo de modelar um problema cada vez mais próximo dos resultados experimentais. Estes dois últimos autores, utilizaram os resultados encontrados por simulação de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes que Ceperley e Alder tinham publicado [65] e, encontraram os seguintes resultados (em Hartree)

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho), \quad (3.62)$$

sendo

$$\epsilon_x^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (3.63)$$

e

$$\epsilon_c^{hom}(\rho) = \begin{cases} -1432 / (1 + 1,9529r_s^{1/2} + 0,3334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (3.64)$$

onde,  $r_s$  é o raio de Wigner-Seitz, que foi incluído na aproximação do termo de correlação através das parametrizações vistas, podendo ser interpretado como a distância média entre dois elétrons no sistema auxiliar, com o intuito de tornar o custo computacional mais barato e a implementação mais simples, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (3.65)$$

Entretanto, sabe-se que em sistemas reais a densidade eletrônica não é uniforme, então esta aproximação não é boa para descrever esse tipo de sistema, isto é, para descrever sistemas em que  $\rho(\vec{r})$  varia rapidamente como em moléculas, proteínas, etc.. No entanto, quando essa aproximação é utilizada para calcular estruturas de bandas e energias totais em sólidos como isolante e metal, os resultados são muito bons comparados com a experiência.

Uma boa aproximação, semelhante a LDA em sua forma funcional, entretanto melhor em termos dos resultados, é conhecida como Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA) [46], a qual considera a polarização do spin. Isso, devido ao fato que, os teoremas de Hohenberg-Kohn, Kohn e Sham não fazem restrições aos spins. Permitindo assim, a possibilidade de implementar nos cálculos computacionais diferentes spins para sistemas de camadas abertas (análogo ao método UHF) [61].

Na aproximação LSDA a energia de correlação  $E_c[\rho]$ , é portanto, por definição, a soma das contribuições das densidades dos spins  $\alpha$  e  $\beta$ , enquanto que a energia de troca  $E_x[\rho]$  é construída pela contribuição dos elétrons do mesmo spin, ou seja,

$$E_x[\rho] = E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \quad (3.66)$$



e

$$E_c[\rho] = E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta]. \quad (3.67)$$

Na verdade, a correlação entre os elétrons de spins paralelos é diferente da correlação entre os elétrons de spins anti-paralelos. Para sistemas com camadas fechadas, onde a densidade para cada spin  $\alpha$  e  $\beta$  são iguais, o termo de troca é dado por

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3r, \quad (3.68)$$

onde

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho] \equiv \epsilon_x^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3}. \quad (3.69)$$

Na realidade, quando o problema é resolver elétrons de um mesmo spin, não é preciso utilizar a aproximação LSDA, mas a aproximação LDA, pois os dois elétrons apresentam a mesma densidade de spin, caindo então no modelo de gás homogêneo.

Agora, para o caso em que as camadas atômicas não estão fechadas ou perto da geometria de dissociação [66], resultados são obtidos com maior precisão quando é utilizada a aproximação LSDA. Assim, a anergia de troca e correlação é dada por

$$E_x^{LSDA}[\rho] = 2^{1/3} \left[ -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho_\alpha^{4/3}(\vec{r}) \rho_\beta^{4/3}(\vec{r}) d^3r \right] \quad (3.70)$$

e

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho] = 2^{1/3} \left[ -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \left[ \rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3} \right] \right]. \quad (3.71)$$

Onde, tanto a energia quanto o funcional terá dependência da densidade dos dois spins,  $\rho_\alpha$  e  $\rho_\beta$ .

### 3.6.3 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation)

Uma melhora na abordagem LDA e LSDA é a incorporação do gradiente da densidade eletrônica ( $\nabla\rho(\vec{r})$ ) no integrando da expressão da energia de  $E_{xc}$ . Agora, a densidade eletrônica deixa de ser constante e a sua variação é representada pelo seu gradiente dentro da função característica de troca e correlação. Isto é feito na aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a seguinte forma funcional semilocal

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})) d^3r. \quad (3.72)$$

Existe uma grande quantidade de novos trabalhos que propõem melhorias no comportamento do funcional  $E_{xc}^{GGA}$ . Essas modificações se dão por novos funcionais, correções nos funcionais existentes ou ainda métodos híbridos que consideram uma composição de funcionais; atualmente os mais utilizados são baseados nos trabalhos de Perdew-Wang [67, 68], de Perdew-Burke-Ernzerhof [69, 70], de Lee-Yang-Parr-Becke [71, 72], de Perdew [73] e de Becke [74–76]. Descreveremos abaixo, a forma funcional de alguns desses funcionais:

#### Perdew-Wang (PW86)

O primeiro modelo GGA foi criado por Perdew e Wang em 1986 [67], com as seguintes equações para o termo de troca (exchange):

$$E_x^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2}E_x^{GGA}[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2}E_x^{GGA}[2\rho^\beta], \quad (3.73)$$

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) f_x^{PW86}(s) d^3r, \quad (3.74)$$

onde  $f_x^{PW86}(s)$  é uma função numérica que foi ajustada a uma forma analítica [67]:

$$f_x^{PW86}(s) = (1 + as^2 + bs^4 + cs^6)^{1/15}, \quad (3.75)$$

logo o funcional de troca de Perdew-Wang, é dado por

$$\varepsilon_x^{PW86} = \varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) \cdot (1 + as^2 + bs^4 + cs^6)^{1/15}, \quad (3.76)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros de ajuste e

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3k_F}{4\pi}, k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}, s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})}. \quad (3.77)$$

### Perdew-Wang (PW91)

Os mesmo autores em 1992 publicaram um artigo [68], propondo uma nova forma para o potencial de troca, da seguinte forma

$$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) \left( \frac{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + (a_3 + a_4 e^{-bs^2}) s^2}{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + a_5 s^2} \right), \quad (3.78)$$

sendo  $a_1$ ,  $a_2$ , ... e  $b$  são parâmetros de ajuste.

### Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Os autores Perdew, Burke e Ernzerhof em 1996, apresentaram uma construção simplificada para o funcional de troca e correlação na aproximação GGA [69], cujos parâmetros da função característica do gradiente, são constantes fundamentais [70]. Neste funcional, a função numérica semilocal é não-empírica, assim  $f_x(s) \equiv f_x^{PBE}(s)$ , logo

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (3.79)$$

onde  $\mu = 0,21951$  e  $\kappa = 0,804$ , com  $s$  dado pela equação (3.77). No entanto, a energia de correlação  $E_c^{PBE}$  é representada da seguinte forma:

$$E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho \{ \varepsilon_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \} d^3r \quad (3.80)$$

onde

$$r_s = (3/4\pi\rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (3.81)$$

$$\varsigma = (\rho^\alpha - \rho^\beta) / \rho, \quad (3.82)$$

$$t = |\nabla \rho(\vec{r})| / 2k_s \phi \rho, \quad (3.83)$$

$$k_s = (4k_F / \pi)^{1/2}, \quad (3.84)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[ (1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right], \quad (3.85)$$

$$H^{PBE} = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (3.86)$$

sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ -\varepsilon_c^{\text{hom}} / \gamma \phi^3 \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (3.87)$$

Onde,  $H^{PBE}$  é uma função de correção do gradiente na correlação LSDA. Além disso,  $\gamma = 0,031091$ ,  $\beta = 0,066725$  e o gradiente  $s$  e  $t$  medem a taxa de variação de  $\rho(\vec{r})$  na escala de comprimento de onda de Fermi local  $2\pi/k_F$  e o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local  $1/k_s$ .

### Lee-Young-Parr (LYP)

Existe um novo tipo de funcional, proposto por três autores, Lee, Young e Parr, sendo [71] a primeira forma lançada em 1988 e a segunda em 1993 [72], assim

$$\varepsilon_c^{LYP} = -a \frac{\gamma}{\left(1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}\right)} - ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{\frac{4}{3}}}}{9 \left(1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}\right) \rho^{\frac{8}{3}}} \left( 18 \left( 2^{\frac{2}{3}} C_F \left( \rho_{\alpha}^{\frac{8}{3}} - \rho_{\beta}^{\frac{8}{3}} \right) - 18 \rho t_w \right) F \right), \quad (3.88)$$

onde

$$F = \rho_\alpha \left( 2_{t_w}^\alpha + \nabla^2 \rho_\alpha \right) + \rho_\beta \left( 2_{t_w}^\beta + \nabla^2 \rho_\beta \right), \quad (3.89)$$

$$C_F = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.90)$$

e

$$t_w^\sigma = \frac{1}{8} \left( \frac{|\nabla \rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \nabla^2 \rho^\sigma \right). \quad (3.91)$$

E, na equação (3.88),  $a$ ,  $b$  e  $d$  são parâmetros de ajuste de curva aos dados experimental e o funcional  $t_w$  é conhecido como densidade de energia cinética de Weizsacker [77, 78].

## Becke

Partindo da energia de troca obtida pelo método Hartree-Fock, que é exato, Becke [74] compôs essa hibridização que é composta de vários orbitais, incluindo um de correção do gradiente. Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ , são resultados ajustados experimentalmente, variando conforme a escola do funcional GGA [74, 75]. A forma da energia de troca e correlação será:

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a) E_x^{LSDA} + a E_x^{Exat} + b E_x^{888} + E_c^{VWN} + c E_c^{GGA} \quad (3.92)$$

## Capítulo 4

# A teoria de Pseudopotenciais

Essa teoria foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Sua fundamentação física reside no fato de que pode-se dividir os estados eletrônicos, presentes em moléculas e sólidos, em dois tipos: os de caroço e os de valência. Os primeiros são fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem quase inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Assim, os estados de caroço podem ser eliminados nos cálculos de estrutura eletrônica. Mas os estados de valência são responsáveis pelas ligações químicas. Com isso, a idéia, é substituir o forte potencial iônico e potencial causado pelos elétrons de caroço por um pseudo-potencial atuando em pseudo funções de onda de valência.

A característica mais importante que estes pseudopotenciais devem possuir é a transferibilidade, de forma que um pseudo-potencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes. Por isso, o pseudopotencial deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço. Isto é:

- Os autovalores de valência reais e pseudo devem ser iguais, e as pseudo funções de onda devem ser iguais às funções de onda reais para distâncias maiores do que um

raio de corte  $r_{core}$  definido, isto é

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real} \quad (4.1)$$

e

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r). \quad (4.2)$$

Isso para  $r > r_{core}$ . Além disso, as derivadas de  $\Psi_l^{ps}$  e  $\Psi_l^{real}$  devem ser iguais no ponto  $r = r_{core}$ .

- A condição anterior implica que

$$\int_0^r r^2 |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^r r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr, \quad r > r_{core}, \quad (4.3)$$

ou seja, a carga contida na esfera de raio  $r_{core}$  é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Essa propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático, produzido fora do raio de corte, seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

- A derivada logarítmica das funções real e pseudo e suas derivadas em relação à energia devem concordar para  $r$  maior do que o raio de corte. Esse fato garante que as propriedades de espalhamento sejam reproduzidas pelo pseudo potencial, já que a diferença, entre a função de onda incidente e espalhada está relacionada com a derivada logarítmica da função de onda. A identidade relacionada com essa última propriedade pode ser escrita da seguinte forma [79]:

$$2\pi \left[ (r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr \quad (4.4)$$

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

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n, r] \right] r\Psi_l = \epsilon_l r\Psi_l \quad (4.5)$$

na qual  $V[n, r]$  é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de exchange-correlação, na aproximação de densidade local ou de gradiente generalizado:

$$V[n, r] = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}. \quad (4.6)$$

A seguir, algumas transformações são feitas em  $V$  e nas funções de onda a fim de se obter pseudo funções de onda atômicas sem nós [80, 81], e que satisfaçam as condições mencionadas anteriormente.

Uma vez conhecida a pseudo função de onda, o pseudo potencial é obtido pela inversão da equação de Kohn-Sham 2.47:

$$V^{ps} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}]. \quad (4.7)$$

Como o pseudo potencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudo potencial está. Isso é feito subtraindo-se o potencial de Hartree e o de exchange-correlação do potencial 2.49, gerando, assim, o pseudo-potencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps} = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (4.8)$$

Feito isso o pseudo potencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance e independente de  $l$ , e uma parte semi-local, de curto alcance e dependente de  $l$ , de maneira que, na forma de operador, o pseudo potencial iônico pode ser escrito como

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l|. \quad (4.9)$$

Para raios grandes a parte local  $V_{ion,local}^{ps}(r)$  de 2.51 comporta-se como  $-Z_{valência}/r$ . A parte semi-local  $V_{sl} = \sum_l V_{em,l} |l\rangle \langle l|$ , deve ser truncada para algum valor de  $l$  que deverá ser escolhido de maneira que o espalhamento atômico seja reproduzido. O potencial semi-local pode ser transformado em um não local usando o procedimento sugerido por Kleinman-Bylander [80, 81].

$$V_{n\tilde{a}o-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{sl}(r) \Psi_l^{ps}(r)\rangle \langle \Psi_l^{ps}(r) V_{sl}(r)|}{\langle \Psi_l^{ps}(r) | V_{sl}(r) | \Psi_l^{ps}(r) \rangle} \quad (4.10)$$



Onde  $\Psi_i^{ps}(r)$  é a pseudo função de onda de referência que contém o momento angular para o qual o pseudo potencial foi calculado. O termo semi-local escrito na forma 2.52 permite uma economia de tempo computacional.

## 4.1 Funções de Bases Atômicas

Para implementar todo esse formalismo e realizar os cálculos de estrutura eletrônica contidos nesse trabalho, foi utilizado o DMol3. É um programa computacional de primeiros princípios, ou seja, realiza os cálculos utilizando toda a teoria descrita anteriormente, sendo que as funções de bases atômicas utilizadas são baseadas em orbitais numéricos. Onde, cada função que corresponde a um orbital atômico (AO). Esta seção descreve mais detalhadamente como tais orbitais são gerados e usados.

### 4.1.1 Bases Atômicas Geradas Numericamente

As funções de base  $\chi_\mu$  são obtidas numericamente através de valores dados aos orbitais atômicos que estão sendo estudados. A parte angular de cada função é o harmônico esférico apropriado  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . A parte radial  $F(r)$  é obtida resolvendo as equações atômicas da DFT numericamente. Um nível razoável de exatidão é obtido geralmente usando aproximadamente 300 pontos radiais do núcleo a uma distância de corte de aproximadamente 5.3Å.

As funções radiais são armazenadas como um jogo de coeficientes da aproximação cúbica para cada uma das 300 seções, assim que  $F(r)$  seja analítica em pedaços. Esta é uma consideração importante para gerar gradientes de energia. Na adição dos tipos de base, o termo  $-\nabla^2/2$  exigido para a avaliação da energia cinética são armazenados igualmente como coeficientes da aproximação cúbica.

Os tipos de bases são confinadas dentro de um raio de corte,  $r_c$ , apropriado para cada grau de precisão de cálculo do DMol3. Esta é uma característica importante da base numérica, que dependendo da forma como é ajustado conduz a cálculos muito mais rápidos,

como por exemplo: sistemas de estado sólido. DMol3 usa um potencial chamado de Potencial de Confinamento Soft, na qual assegura a localização rigorosa do tipo de base dentro de um valor do  $r_c$ , sem descontinuidade na derivada de  $r_c$ . A geometria de otimização é eficiente mesmo quando o valor do raio de corte é pequeno.

# Capítulo 5

## Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro (NRBN) utilizando Cálculos de Primeiros Princípios

### 5.1 Introdução

Com a descoberta dos nanotubos de carbono (CNT's) [82, 83], do fulereno e do grafeno, os nanomateriais tornaram-se os materiais mais estudados e visados para aplicações nanotecnológicas. Os CNT's são materiais com interessantes propriedades ópticas, mecânicas, eletrônicas, estruturais, etc. [84, 85]. A partir dessas propriedades, diversas aplicações foram propostas para os nanotubos de carbono, entre elas pode-se destacar: confecção de sensores, elaboração de transistores, dispositivos de armazenamento de dados, miniaturiza-

ção de circuitos eletrônicos, entre outras. Devido às propriedades apresentadas pelos CNT's iniciou-se uma intensa busca por outros nanomateriais. Dentre esses materiais podemos citar os nanotubos de GaSe, GaS [86],  $BC_3$  [87], fulerenos [88–90] e os nanotubos [91] de nitreto de boro (BNNT's), entre outros. O qual esse último possui propriedades interessantes e bastante peculiares, tais como: é o segundo material mais duro depois dos CNT's, possui alta estabilidade eletrônica, e são isolantes. Por outro lado, existem muitos trabalhos sobre grafeno, e vários trabalhos sobre nanofitas de carbono, tanto experimentais quanto teóricos que apresentam resultados de cálculos estruturais, eletrônicos, vibracionais, etc. [95], no entanto, existem poucas referências que abordam o tema, nanofitas de BN.

Recentemente, M. Terrones et al [2] sintetizaram nanofitas de BN a partir de nanoesferas porosas de BN e realizaram cálculos de primeiros princípios de nanofitas periódicas de BN com e sem terminações hidrogenadas para as duas formas de bordas, armchair e zigzag. E, outros grupos de pesquisas tem feito estudo com diversos tipos nanofitas, como: nanofitas de BN dopadas [92], nanofitas de carbono e de BCN [93], nanofitas de AlN [94]. Mas, neste trabalho, tratamos de nanofitas finitas de BN com terminações hidrogenadas.

A fim de estudarmos as propriedades eletrônicas das nanofitas de BN de comprimento finito com bordas na forma armchair ou zigzag realizamos cálculos de primeiros princípios usando a metodologia da Density Functional Theory(DFT). Nossos resultados indicam que para os casos estudados, tanto as nanofitas com bordas na forma armchair quanto na forma zigzag, apresentaram comportamento metálico. Esse comportamento diferenciado pode indicar a nanofita finita de BN como mais uma nanoestrutura de potencial aplicação no setor de nanocircuitos.

## 5.2 Metodologia

Nosso trabalho consiste no estudo de estrutura eletrônica de nanofitas finitas de nitreto de boro, utilizando cálculos de primeiros princípios dentro da aproximação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Aplicamos, os princípios de Mecânica Molecular, para encontrar um arranjo estrutural das nanofitas que contenha uma energia mínima em relação a outras conformações estruturais, onde essa minimização é obtida calculando a energia de interação entre os átomos ligados e não-ligados aos pares, através do pacote *FORCITE* da *ACCELRYs*. A minimização de energia foi obtida classicamente pela *Geometry Optimization* com uma precisão *fin*a e o algoritmo de otimização foi o *Samrt*. O limite de convergência é um conjunto de parâmetros que determina se o sistema adquiriu um mínimo ou não, isto é, analisa-se a saída do último step e do penúltimo, se a variação entre ambos for menor que o parâmetro de convergência, então considera-se que o sistema adquiriu um mínimo, senão o sistema continua interagindo para completar outro ciclo. Assim neste trabalho utilizamos um limite para a energia igual a  $1.0e^{-4}Kcal/mol$ , para a força  $0.005Kcal/mol/\text{Å}$ , para a máxima distância de interação  $5.0e^{-5}\text{Å}$  e para o máximo de interação  $50.000steps$ .

Empregamos também, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) auto-consistente de Kohn-Sham (KS) com a Aproximação da Densidade Local (LDA) para o funcional de troca e correlação para calcular a Densidade de Estados de Orbitais Eletrônicos (DOS), através do pacote *DMOL3* da *ACCELRYs*. A minimização de energia foi encontrada quanticamente pela *Geometry Optimization* com uma precisão *média* e apresentam carga nula. A base utilizada foi dos *Numerical Atomic Orbital* do tipo *DND* (que significa *Double numerical + d-DNP*, onde *DNP* é uma base *DN* com funções polarizadas e *DN* é uma base *Double numerical com aproximadamente 2 orbitais atômicos para cada 1 átomo livre ocupado*), utilizada para representar os elétrons de valência. O limite de convergência de energia é igual

$2.0e^{-5}u.a$ , para a força máxima  $0.004u.a/\text{\AA}$ , para a distância máxima de interação  $0.005\text{\AA}$  e  $1.000steps$  de interação com um tamanho máximo de cada step igual a  $0.3\text{\AA}$ . Quanto aos parâmetros eletrônicos, foi determinado uma acurácia de integração média, a tolerância do Campo de Auto-Consistência (SCF) média ( $1.0e^{-5}$ ), uma expansão multipolar de octopolo e 50 ciclos de auto consistência. O núcleo e os elétrons de caroço são tratados com o *Effective Core Potentials*, além disso são plotados tanto os orbitais *LUMO* quanto os orbitais *HOMO*.

Os códigos computacionais utilizados neste trabalho foram o *FORCITE* e o *DMOL3*, que são pacotes do programa de química quântica conhecido como Materials Studio da empresa *ACCELRYs*, versão 4.1. Onde o primeiro pacote, permite realizar cálculos de mecânica molecular para minimizar a energia de conformação da estrutura de moléculas e macromoléculas e com o segundo pacote é possível realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de primeiros princípios de átomos e moléculas.

Nosso principal objetivo é estudar as propriedades eletrônicas de nanofitas finitas (não-periódicas) de nitreto de boro com terminações hidrogenadas, através do método *Ab Initio*, investigando se existe caráter metálico ou semi-condutor.

O outro objetivo desse trabalho foi construir expressões matemáticas que tornasse possível determinar se a nanofita seria armchair ou zig-zag e outra para determinar, apenas, através dos índices, se as nanofitas seriam metálicas ou semi-condutoras. No entanto não foi possível obter nenhuma dessas duas expressões, mas obtivemos algumas outras expressões para determinar propriedade geométricas dessas nanofitas, como número de boro, nitrogênio, hidrogênio e outros. Sendo que esse último resultado é muito interessante, pois são expressões que não se encontra na literatura.

## 5.3 Nitreto de Boro

O nitreto de boro (Boron Nitride - BN) é um composto químico binário formado por dois elementos, Boro (B) da família 3A (tendo configuração eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^1$ ) e Nitrogênio (N) da família 5A (com configuração eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^3$ ) em iguais proporções. Esse composto químico é formado por um elemento com capacidade de doar elétrons (apresenta 3 elétrons na última camada) e outro com capacidade de receber elétrons (contém 5 elétrons na camada de valência), respectivamente. Isso possibilitou a existência de diversas formas estruturais e propriedades bastante interessantes [96].

Encontra-se na literatura, que as principais fases estruturais do BN são: a cúbica (c-BN), a hexagonal (h-BN), a romboédrica (r-BN) e a wurtzita (w-BN), onde as fases (h-BN) e (r-BN) apresentam hibridização  $sp^2$ ; e as fases (c-BN) e (w-BN) possuem hibridização  $sp^3$ , conforme mostra a figura 5.1. Além dessas, o BN apresenta mais duas fases cristalinas: a amorfa (a-BN) e a turboestática (t-BN), sendo essa última um tipo de (h-BN) distorcido [97].

Entre todas as fases do BN, a mais interessante é o c-BN, que apresenta propriedades impressionantes, por exemplo: é o segundo material mais duro depois do diamante, é quimicamente inerte com ferro e ligas ferrosas, é mais resistente a oxidação que o carbono, apresenta um alta condutividade térmica, uma baixa constante dielétrica, um alto ponto de fusão, é não-tóxico, possui baixa expansão térmica e um gap de 6,4 eV, ou seja, ainda é um material isolante [96, 98]

Por causa de todas essas propriedades apresentadas pelo BN, várias pesquisas têm sido feitas, com o objetivo de se obter amostras de BN que possam ser utilizadas comercialmente. Nos dias atuais, os BN são utilizados em detectores ultravioleta (UV), materiais isolantes, diodos ópticos na faixa de UV, ferramentas de cortes mecânicos, substrato para dispositivos eletrônicos, filtro solar (cosméticos) e lubrificantes na indústria automotiva [98].

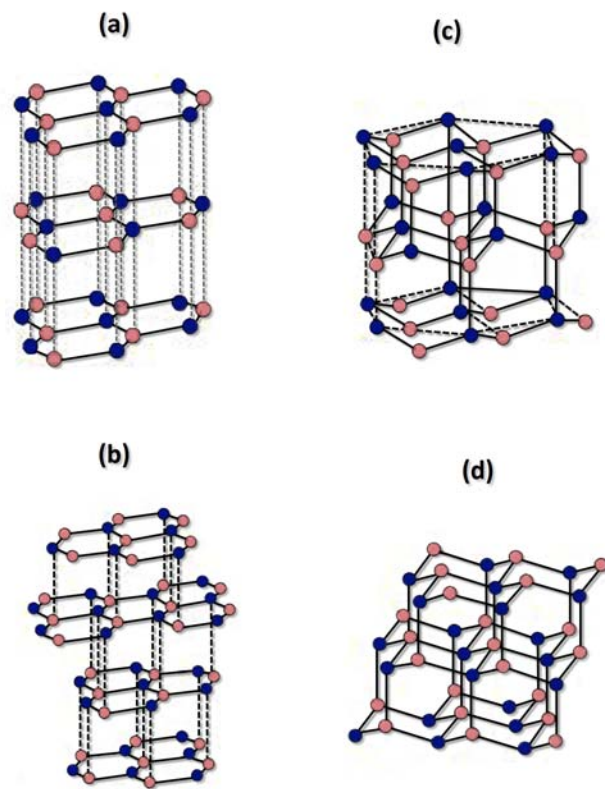


Figura 5.1: Estruturas de BN com hibridização  $sp^2$ : (a) h-BN, (b) r-BN e com hibridização  $sp^3$ : (c) w-BN e (d) c-BN. [96]



## 5.4 Resultados

### 5.4.1 Gerando e Otimizando as Nanofitas de BN (NRBN)

Para estudarmos as propriedades eletrônicas das nanofitas de BN, construímos inicialmente um programa em FORTRAN90, afim de gerarmos as nanoestruturas de interesse e estas foram identificadas por dois índices formando um par, (L,C), sendo "L" para identificar a largura e "C" para identificar o comprimento, conforme mostra a figura 5.2.

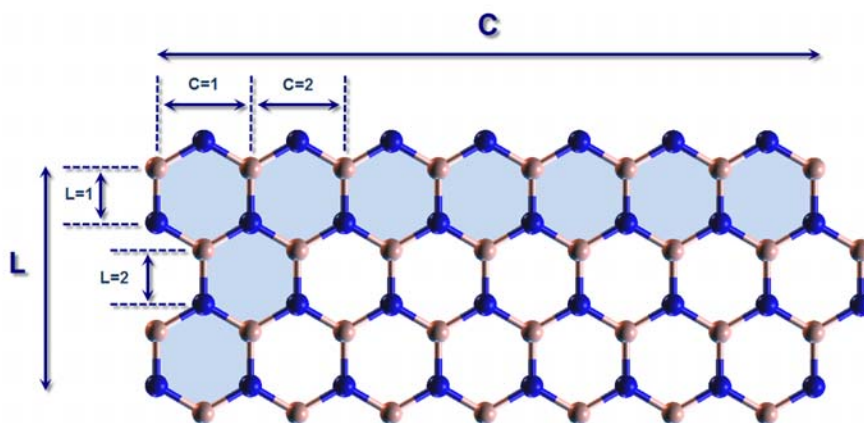


Figura 5.2: Uma nanofita de BN finita com bordas não-hidrogenadas formada por 3 unidades de largura ( $L=3$ ) e 7 unidades de comprimento ( $C=7$ ), onde o par de identificação será (3,7).

Quanto a quiralidade, esse programa gera nanofitas de dois tipos, sendo nanofitas armchair (a-NRBN) e nanofitas zigzag (z-NRBN). Observando que a quiralidade é obtida analisando apenas o comprimento, ou seja, a figura 5.3 mostra duas nanofitas com índices (2,6), mas sendo uma armchair e outra zigzag.

Essas nanofitas são geradas com uma distância entre os átomos de Boro e Nitrogênio igual a  $1,5\text{\AA}$  (figura 5.4), numa forma planar (plano -xy), figura 5.5. Essa distância foi

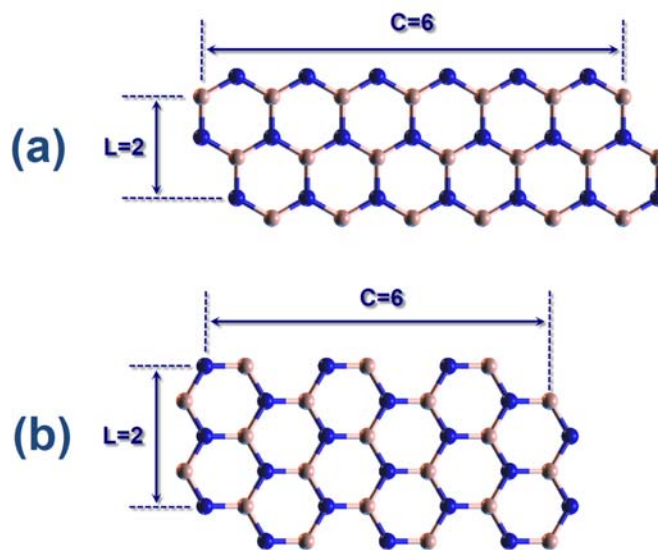


Figura 5.3: (a) nanofita BN zigzag com índice (2,6) e (b) nanofita BN armchair com índice (2,6).

escolhida de forma aproximada por motivos didáticos, pois a distância experimental entre os átomos de Boro (B) e Nitrogênio (N) é de aproximadamente  $1,446\text{\AA}$  [99, 100], mas nos nossos cálculos (otimização de geometria pelo FORCITE) nós encontramos uma distância entre Boro e Nitrogênio foi de  $\approx 1.473\text{\AA}$ , ou seja, um erro de  $\approx 1,87\%$  comparado com o resultado experimental, sendo que essa otimização foi feita classicamente, para servir de geometria inicial para os cálculos quânticos.

Depois de construída as nanofitas foi preciso cumprir mais uma etapa. Como os cálculos (simulações) são de origem quântica, se torna necessário a aplicação de diversos conceitos e princípios, para que os resultados obtidos possam ter significado físico coerente com a realidade e/ou predições experimentais apresentadas na literatura. Portanto, os cálculos não foram executados em quanto os pré-requisitos físicos não foram estabelecidos, por exemplo: foi preciso fechar a camada de valência com hidrogênio nas bordas, a hibridização dos orbitais foi do tipo  $sp^2$ , esse último é porque a estrutura possui forma "planar", figura 5.6.

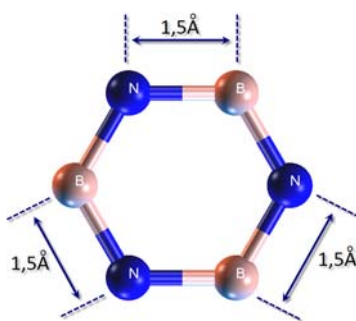


Figura 5.4: Anel de uma folha de BN construído pelo programa "*nanoribbon.f90*" com comprimento de ligação entre Boro e Nitrogênio igual a 1,5Å.

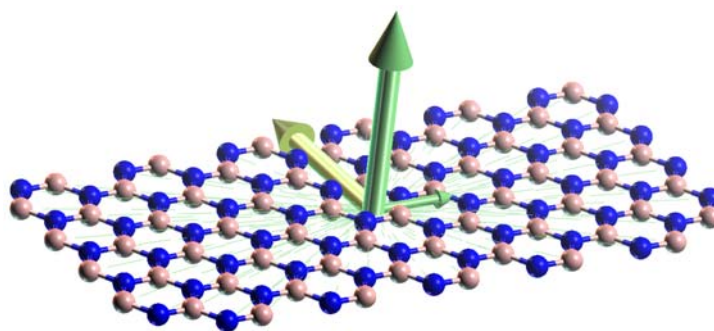


Figura 5.5: Nanofita de BN com os eixos-xyz, comprovando que a estrutura é planar.

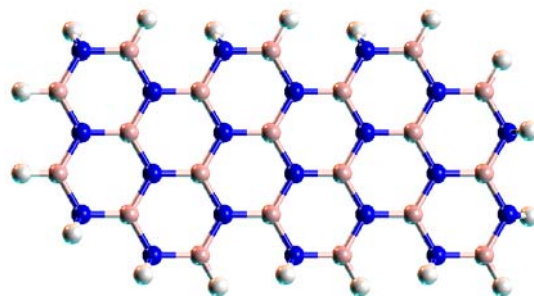


Figura 5.6: Nanofita de BN do tipo armchair com bordas hidrogenadas, observando que a estrutura não é estritamente planar, pois os hidrogênios estão distribuídos fora do plano.

Assim, depois da otimização quântica (pelo DMOL3) encontramos uma distância entre BN de aproximadamente 1,451Å isso significa um erro de 0.34%, sendo que a proporção que

nos deslocamos do centro para as extremidades essa distância varia sofrendo uma diminuição na ligação de até 1.2% quando comparado com os resultados experimentais.

### 5.4.2 Tipos de nanofitas de BN

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com nanofitas de diversos índices, com aproximadamente 60 tipos de nanofitas, mas por motivos didáticos apresentaremos aqui apenas alguns casos (sendo que a escolha dessas nanofitas foi feita baseada nos resultados apresentados no artigo de *M. Ezawa* [95]), conforme mostra a tabela 5.1:

Nanofita zigzag	Nanofita armchair
z-NRBN(L,C)	a-NRBN(L,C)
z-NRBN(1,3)	a-NRBN(1,3)
z-NRBN(1,6)	a-NRBN(1,6)
z-NRBN(1,9)	a-NRBN(1,9)
z-NRBN(2,3)	a-NRBN(2,3)
z-NRBN(2,6)	a-NRBN(2,6)
z-NRBN(2,9)	a-NRBN(2,9)

Tabela 5.1: Alguns tipos de nanofitas que foram estudadas serão apresentados os resultados nesse trabalho.

As figuras (5.7 e 5.8), mostram a forma estrutural de cada tipo de nanofita utilizada neste trabalho, de acordo com as nanoestruturas especificadas na tabela 5.1.

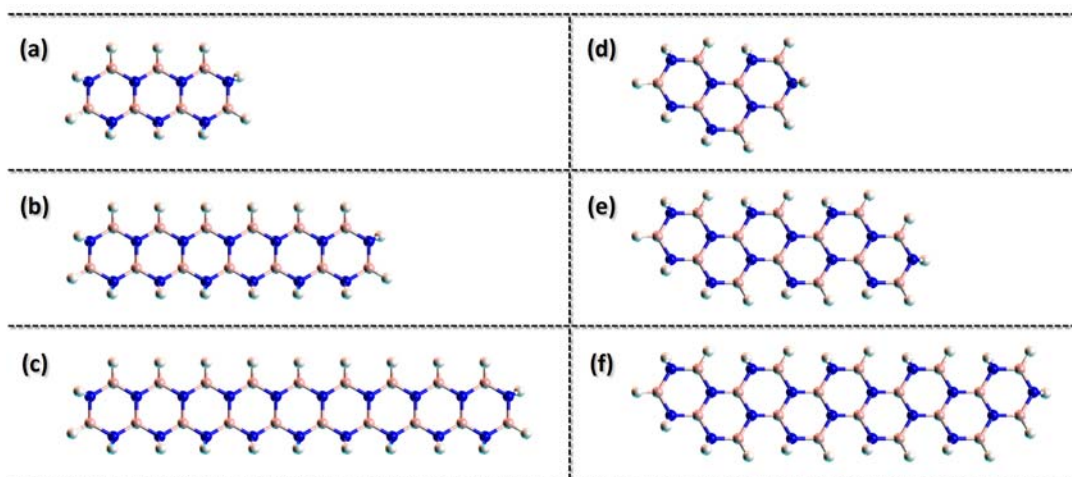


Figura 5.7: Nanofitas de BN do tipo *zigzag*: (a) z-NRBN(1,3); (b) z-NRBN(1,6); (c) z-NRBN(1,9) e Nanofitas de BN do tipo *armchair*: (d) a-NRBN(1,3); (e) a-NRBN(1,6); (f) a-NRBN(1,9).

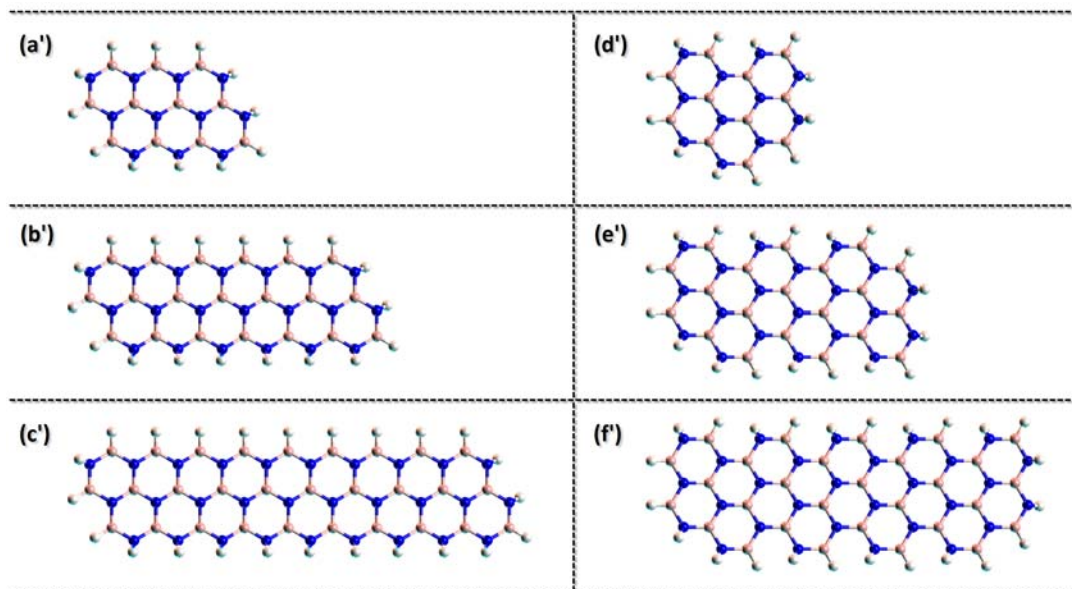


Figura 5.8: Nanofitas de BN do tipo *zigzag*: (a') z-NRBN(2,3); (b') z-NRBN(2,6); (c') z-NRBN(2,9) e Nanofitas de BN do tipo *armchair*: (d') a-NRBN(2,3); (e') a-NRBN(2,6); (f') a-NRBN(2,9).

### 5.4.3 Propriedades Geométricas das nanofitas de BN

Observamos que as nanofitas são construídas através de hexágonos, e estes são formados por átomos de Boro e Nitrogênio. No entanto, construímos dois tipos de nanofitas, sendo: armchair e zigzag, conforme mostra as figuras 5.7 e 5.8. Onde, todas são formadas por hexágonos, mas a diferença está na distribuição/arrumação destes elementos fundamentais. Entretanto existe algumas propriedades que são comuns para ambas estas nanoestruturas de BN, como por exemplo: tanto a z-NRBN(2,3) quanto a a-NRBN(2,3) possuem o mesmo número de hexágonos na sua estrutura.

Assim, percebemos que existia uma expressão matemática simples que modelasse algumas propriedades, como: *o número de hexágonos, o número de átomos de Boro e Nitrogênio, o número de hidrogênio e o número total de átomos nas nanoestruturas de BN*. Abaixo descreveremos cada uma dessas expressões que foram deduzidas através dos índices "L" e "C":

Utilizando essas expressões, podemos encontrar as respectivas propriedades citadas na tabela 5.2, para todas nanofitas zigzag ou armchair, no entanto apresentaremos os resultados apenas das nanofitas descritas na tabela 5.1, como segue:

### 5.4.4 Análise das Energias

Neste trabalho, analisamos três tipos de energias, sendo elas: Energia de Fermi, Energia de Ligação e Energia Total. Conforme segue:

#### Energia de Fermi

Fórmula	Descrição
$N_{hex\acute{a}gono} = L \cdot C$	Esta expressão determina o número de hexágonos em cada tipo de nanofita com índices diferentes também.
$N_{Boro} \equiv N_{Nitrog\acute{e}nio} = L \cdot C + L + C$	Esta expressão determina o número de átomos de Boro ou Nitrogênio das respectivas nanofitas.
$N_{Hidrog\acute{e}nio} = 2(L + C) + 2$	Fórmula utilizada para calcular a quantidade de hidrogênio em cada nanofita.
$N_{total} = 4(L + C) + 2L \cdot C + 2$	Fórmula para calcular o número total de átomos (Boro, Nitrogênio e Hidrogênio) contidos em cada nanofita.

Tabela 5.2: Fórmulas utilizadas para calcular algumas propriedades das nanofitas de BN.

Observamos que a energia de Fermi é praticamente constante para todos os casos de nanofitas de BN estudadas, sendo esse um resultado surpreendente, pois mesmo aumentando o número de átomos (consequentemente o número de orbitais) o nível de Fermi não sofre alterações significativas, isto é, olhando para a Tabela 5.4 encontramos que a energia de Fermi tem em média um valor igual a  $-0,217605u.a$  e uma dispersão 0,512%. Os valores das tabelas (5.4-esquerda) e (5.4-direita), mostram os valores das energias de Fermi utilizados para plotar os gráficos ilustrado na figura 5.9.

zigzag	armchair	Hexágonos	$N_{Boro}$	$N_{Nitrogênio}$	$N_{Hidrogênio}$	$N_{Total}$
z-NRBN(1,3)	a-NRBN(1,3)	3	7	7	10	24
z-NRBN(1,6)	a-NRBN(1,6)	6	13	13	16	42
z-NRBN(1,9)	a-NRBN(1,9)	9	19	19	22	60
z-NRBN(2,3)	a-NRBN(2,3)	6	11	11	12	34
z-NRBN(2,6)	a-NRBN(2,6)	12	20	20	18	58
z-NRBN(2,9)	a-NRBN(2,9)	18	29	29	24	82

Tabela 5.3: Resultados de propriedades das NRBN calculadas através das expressões apresentadas na tabela 5.2.

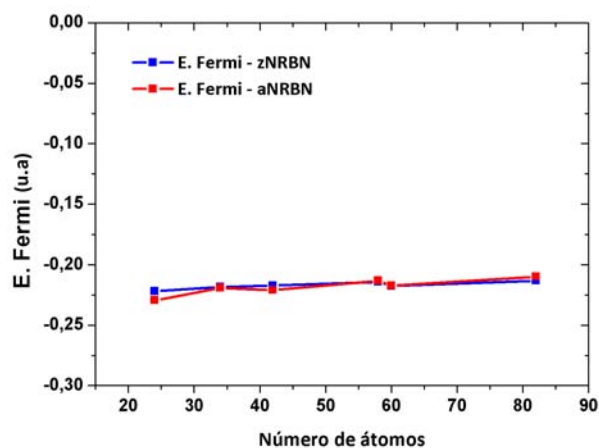


Figura 5.9: Comportamento da energia de Fermi nas nanofitas finitas de BN do tipo zigzag (linha azul) e armchair (linha vermelha).

### Energia de Ligação

Sabemos que os átomos se ligam para aumentar sua estabilidade, então quanto mais estável for um arranjo atômico (molécula), menor será seu conteúdo energético. Assim, a energia de ligação é definida como a quantidade de energia liberada na formação de



zigzag	Nº átom.	E.Fermi(u.a)	armchair	Nº átom.	E.Fermi(u.a)
z-NRBN(1,3)	24	-0,22191	a-NRBN(1,3)	24	-0,22929
z-NRBN(1,6)	42	-0,21719	a-NRBN(1,6)	42	-0,22098
z-NRBN(1,9)	60	-0,21749	a-NRBN(1,9)	60	-0,21716
z-NRBN(2,3)	34	-0,21838	a-NRBN(2,3)	34	-0,21901
z-NRBN(2,6)	58	-0,21418	a-NRBN(2,6)	58	-0,21299
z-NRBN(2,9)	82	-0,21308	a-NRBN(2,9)	82	-0,20961

Tabela 5.4: (*Tabela da Esquerda*) Relação entre a energia de Fermi e o número de átomos das nanofitas zigzag; (*Tabela da Direita*) Relação entre a energia de Fermi com o número de átomos das nanofitas armchair.

uma ligação que é numericamente igual a energia absorvida para quebrar esta ligação. Com isso, observamos através dos dados obtidos (tabela 5.5), que a energia de ligação decresce linearmente com o aumento do número de átomos, tanto para as nanofitas zigzag com as armchair. Onde concluímos que as nanofitas maiores têm maior estabilidade, logo a energia necessária que essa nanoestrutura precisa receber para quebrar as ligações será muito maior, quando comparada com a energia de uma nanofita pequena, figura 5.10.

### 5.4.5 Análise da Densidade de Estados

Para estudarmos o caráter eletrônico das nanofitas finitas com bordas hidrogenadas de BN, foi preciso analisarmos o gráfico da densidade de estados eletrônicos (DOS), que equivale ao número de estados eletrônicos em um determinado intervalo de energia. Desta forma, obtivemos a DOS das nanofitas NRBN do tipo zigzag e armchair com índices (1,3); (1,6); (1,9) e (2,3); (2,6); (2,9). Assim, analisaremos cada um dos casos abaixo:

A Figura 5.11 mostra a densidade de estado de duas nanofitas finita de BN, sendo

zigzag	Nº átom.	E.Ligação(u.a)	armchair	Nº átom.	E.Ligação(u.a)
z-NRBN(1,3)	24	-0,2030527	a-NRBN(1,3)	24	-0,2032488
z-NRBN(1,6)	42	-0,2110682	a-NRBN(1,6)	42	-0,2110682
z-NRBN(1,9)	60	-0,2136817	a-NRBN(1,9)	60	-0,2142038
z-NRBN(2,3)	34	-0,2158736	a-NRBN(2,3)	34	-0,2170079
z-NRBN(2,6)	58	-0,2260152	a-NRBN(2,6)	58	-0,2263370
z-NRBN(2,9)	82	-0,2298076	a-NRBN(2,9)	82	-0,2302111

Tabela 5.5: (*Tabela da Esquerda*) Relação entre a energia de Ligação e o número de átomos das nanofitas zigzag; (*Tabela da Direita*) Relação entre a energia de Ligação com o número de átomos das nanofitas armchair.

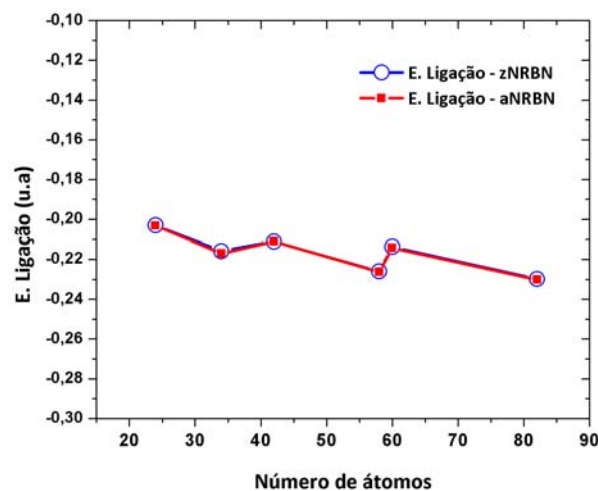


Figura 5.10: Comportamento da energia de Ligação nas nanofitas finitas de BN do tipo zigzag (linha azul) e armchair (linha vermelha).

elas: z-NRBN(1,3) e a-NRBN(1,3) (em linha azul), onde encontramos que o energia de Fermi (em linha vermelha) para estas nanoestruturas foi de aproximadamente  $-0,22191u.a$  e  $-0,22929u.a$ , respectivamente. E analisando os dois gráficos, é visível que há estados ocupados sobre o nível de Fermi. Portanto essas duas nanofitas são condutoras. Ressaltando

que de todas as nanofitas essas são as que têm a energia de Fermi mais negativa.

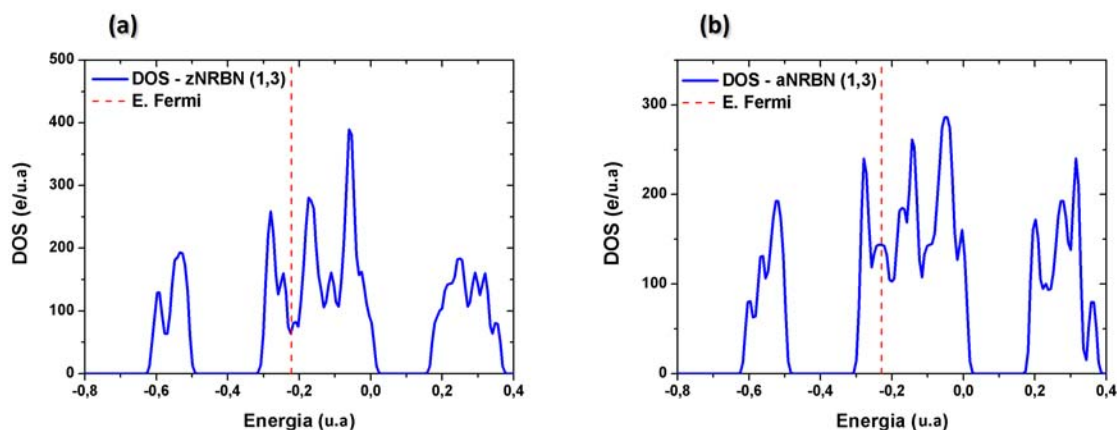


Figura 5.11: Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (a) z-NRBN(1,3) e (b) a-NRBN(1,3).

A Figura 5.12 descreve o comportamento da densidade de estado de duas nanofitas finita de BN, sendo elas: z-NRBN(1,6) e a-NRBN(1,6) (em linha azul), onde encontramos que o energia de Fermi (em linha vermelha) para estas nanoestruturas foi de aproximadamente  $-0,21719u.a$  e  $-0,22098u.a$ , respectivamente. E analisando os dois gráficos, é visível que há estados ocupados sobre o nível de Fermi. Com isso, propomos que essas duas nanofitas são condutoras.

A Figura 5.13 mostra a densidade de estado de duas nanofitas finita de BN, sendo elas: z-NRBN(1,9) e a-NRBN(1,9) (em linha azul), onde encontramos que o energia de Fermi (em linha vermelha) para estas nanoestruturas foi de aproximadamente  $-0,21749u.a$  e  $-0,21716u.a$ , respectivamente. Observando os dois gráficos, facilmente percebemos que há estados ocupados sobre o nível de Fermi. Portanto essas duas nanofitas são condutoras.

A Figura 5.14 apresenta a densidade de estado de duas nanofitas finita de BN, sendo elas: z-NRBN(2,3) e a-NRBN(2,3) (em linha azul), onde encontramos que o energia de Fermi (em linha vermelha) para estas nanoestruturas foi de aproximadamente  $-0,21838u.a$  e  $-0,21901u.a$ , respectivamente. E analisando os dois gráficos, é visível que há estados

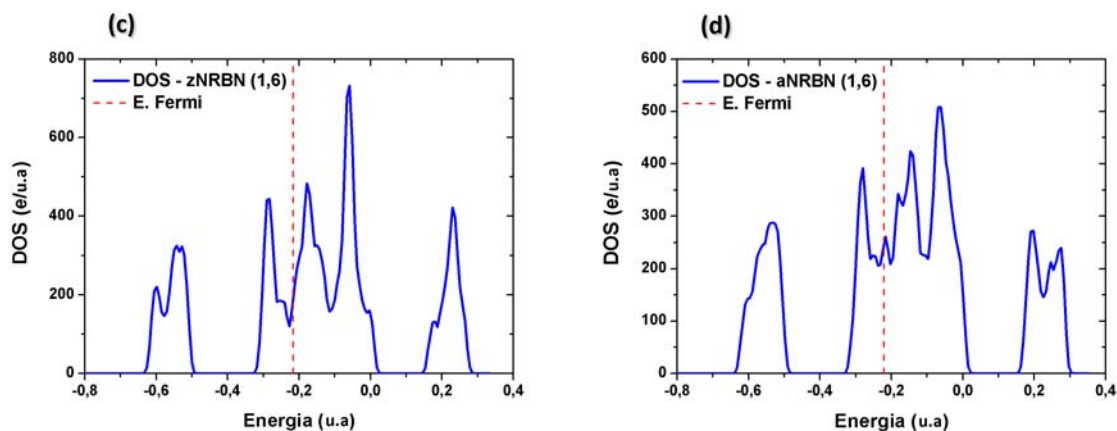


Figura 5.12: Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (c) z-NRBN(1,6) e (d) a-NRBN(1,6).

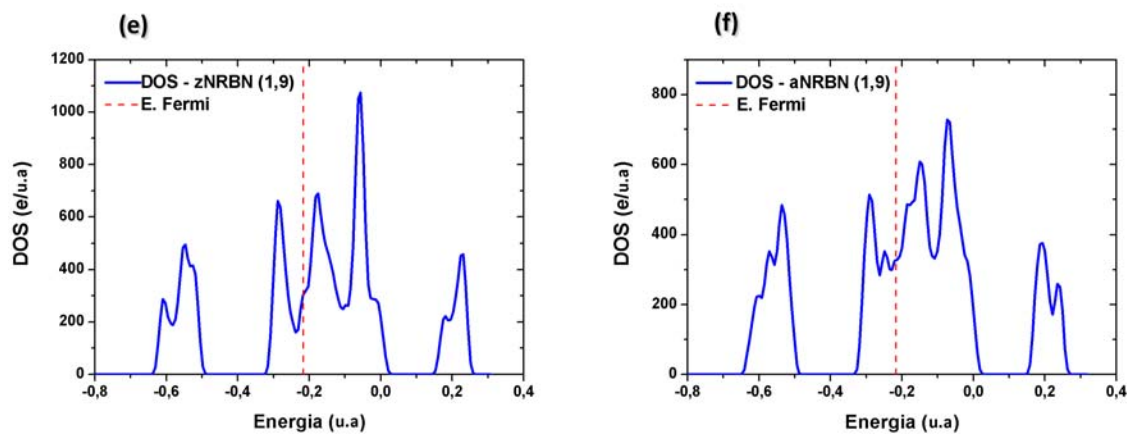


Figura 5.13: Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (e) z-NRBN(1,9) e (f) a-NRBN(1,9).

ocupados sobre o nível de Fermi. Depois desta análise podemos dizer que essas duas nanofitas são condutoras.

A Figura 5.15 ilustra o comportamento da densidade de estado de duas nanofitas finita de BN, sendo elas: z-NRBN(2,6) e a-NRBN(2,6) (em linha azul), onde encontramos que o energia de Fermi (em linha vermelha) para estas nanoestruturas foi de aproximadamente

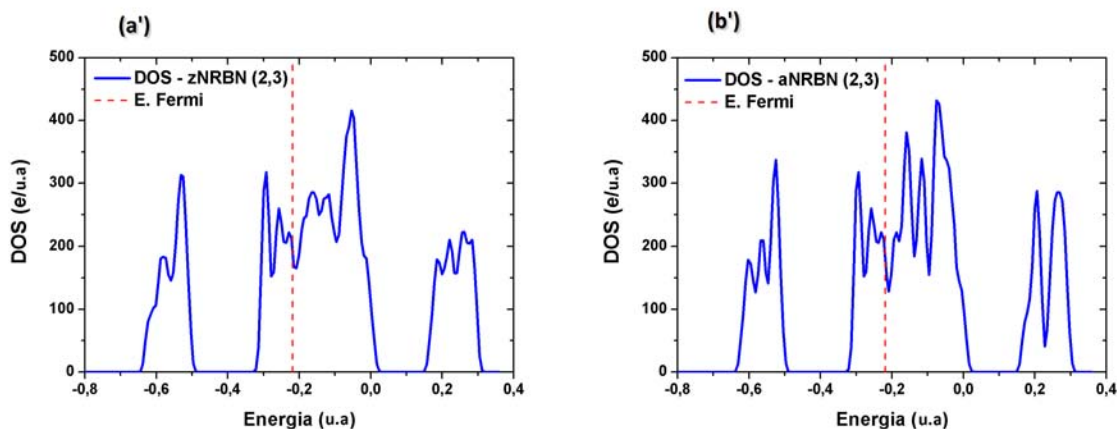


Figura 5.14: Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (a') z-NRBN(2,3) e (b') a-NRBN(2,3).

$-0,21418u.a$  e  $-0,21299u.a$ , respectivamente. E analisando os dois gráficos, é visível que há estados ocupados sobre o nível de Fermi. Logo essas duas nanofitas são condutoras.

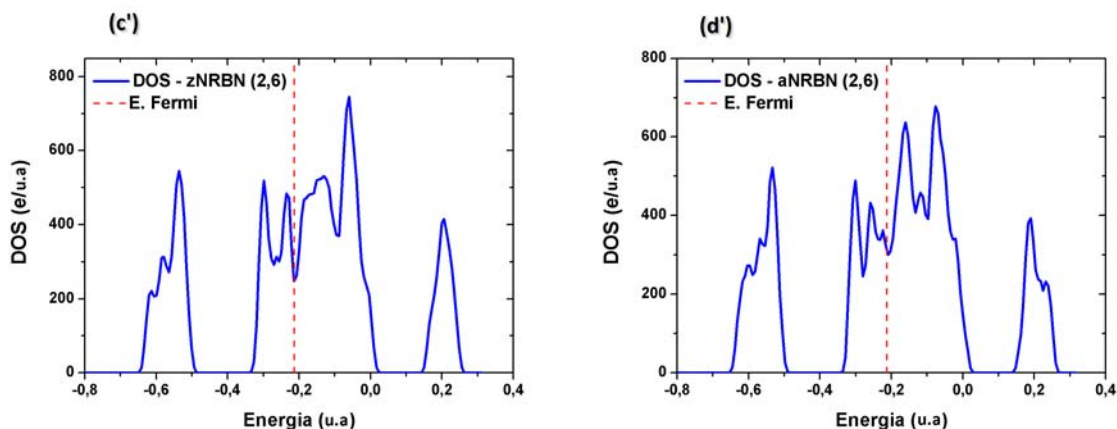


Figura 5.15: Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (c') z-NRBN(2,6) e (d') a-NRBN(2,6).

A Figura 5.16 mostra a densidade de estado de duas nanofitas finita de BN, sendo elas: z-NRBN(2,9) e a-NRBN(2,9) (em linha azul), onde encontramos que o energia de Fermi (em linha vermelha) para estas nanoestruturas foi de aproximadamente  $-0,21308u.a$

e  $-0,20961 u.a$ , respectivamente. E analisando os dois gráficos, é visível que há estados ocupados sobre o nível de Fermi. Concluímos então que essas duas nanofitas são condutoras.

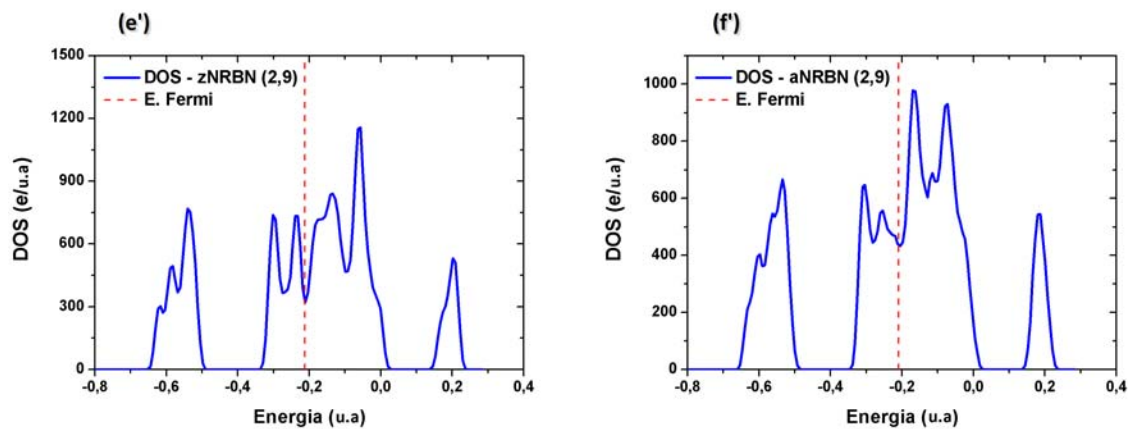


Figura 5.16: Densidade de estado das nanofitas de BN condutoras: (e') z-NRBN(2,9) e (f') a-NRBN(2,9).

# Capítulo 6

## Conclusão

Para investigarmos a estrutura eletrônica das nanofitas finitas de Nitreto de Boro (BN) com bordas hidrogenadas, realizamos cálculos de mecânica molecular com o campo de força universal, cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade e aproximações para o potencial de troca e correlação, ou seja, utilizando toda a metodologia descrita nos capítulos 2, 3 e 3.6.

Usando esta metodologia, nós observamos que, o campo de força universal "*Forcefield*" otimizou as estruturas das nanofitas já com as bordas hidrogenadas com no máximo 50 steps, sendo o tempo de simulação em média igual a 3.5 segundos, as ligações BN depois da otimização assume um valor de aproximadamente 1.473Å que um valor um pouco distante dos resultados experimentais apresentados na literatura. Sendo que quanto maior a fita, maior será o número de átomos e conseqüentemente maior o tempo de simulação.

Também observamos que a otimização de energia das nanofitas de BN, por cálculos de primeiros princípios é mais precisa que a otimização feita pelo campo de força universal, pois agora a simulação foi do tipo quântica. Então obtivemos uma distância entre os átomos de Nitrogênio e Boro, aproximadamente igual a 1.451Å. Sendo que essa distância não é constante ao longo de toda estrutura, pois a proporção que os átomos de B e N se

aproximam das extremidades das nanofitas, as distâncias entre estes diminuí, chegando a medir aproximadamente 1.428Å. Como nas bordas foi colocado hidrogênio, então encontramos que a distância entre Boro e Hidrogênio é de  $\approx 1.205\text{Å}$  e entre Nitrogênio e Hidrogênio de  $\approx 1.437\text{Å}$ .

Comparando as duas simulações, isto é, a clássica (*FORCITE*) e a quântica (*DMOL3*), percebemos que o tempo de simulação entre elas é muito diferente, pois o tempo de cálculo para uma nanofita de BN do tipo zigzag (2,9), quando feito por campo de força foi de  $\approx 3,5$  segundos e a mesma nanofita otimizada por cálculos *ab initio* gasta um tempo de  $\approx 45,8$  horas.

Além disso, nós encontramos que diversas propriedades das nanofitas podem ser determinadas pelos índices (L,C), ou seja, em cada nanofita foi possível determinar através de algumas expressões, o número de hexâgonos, de átomos de Boro, de átomos de Nitrogênio, de átomos de Hidrogênio e o número total de todos os átomos. Onde, o mais importante e interessante é que todas essas expressões são válidas tanto para as nanofitas zigzag quanto para as nanofitas do tipo armchair.

O estudo de estrutura eletrônica para as nanofitas finitas de nitreto de boro com bordas hidrogenadas do tipo armchair e zigzag foi feito neste trabalho, utilizando cálculos de primeiros princípios através da Teoria do Funcional da Densidade com a aproximação LDA para o funcional de troca e correlação.

As respectivas densidades de estados (DOS) de cada tipo de nanofita foram calculadas e apresentadas através dos gráficos  $[DOS(\text{elétrons}/u.a.) \times [Energia(u.a)]]$ , na qual observamos que em todos os casos existem estados ocupados próximo e sobre o nível de Fermi. Assim comparando esses resultados com as nanofitas de carbono (que são todas metálicas) [95], concluímos que as nanofitas finitas de nitreto de boro com bordas hidrogenadas são todas de caráter metálico, onde esse foi o nosso objetivo principal e consideramos um resultado interessante, pois até então se conhecia na literatura que os nanomateriais de nitreto de boro eram sempre semicondutores, no entanto agora temos essa nanoestrutura de



nitreto de boro com caráter metálico.

Observamos que o caráter metálico é alcançado através de um efeito de borda, ou seja, essa característica eletrônica pode ser devido ao preenchimento das ligações das extremidades das nanofitas com átomos de hidrogênio, com isso as contribuições dos orbitais dos átomos de hidrogênio podem causar uma perturbação não-desprezível na DOS. Em virtude de termos agora um nanomaterial BN condutor, concluímos que as NRBN's poderão ser consideradas um novo material para ser aplicado na fabricação de dispositivos eletrônicos, na microeletrônica e até mesmo na nanoeletrônica.

Quanto as energias, analisamos os comportamentos de três tipos de energias, sendo elas: a energia de Fermi, a energia Total e a energia de Ligação . Observamos que a energia de Fermi permanece praticamente constante, em relação ao número de átomos; já a energia Total decresce com uma dependência linear quando o número de átomos aumenta, onde concluímos que as nanofitas de BN ficam mais estáveis a medida que o número de átomos aumenta (permitindo uma possível sintetização e aplicação prática) e a energia de Ligação ao contrário da energia Total, cresce linearmente com o aumento do número de átomos nas nanofitas, e observamos que quanto maior o número de átomos nas nanofita menor será a energia necessária para uni-los (ligar os átomos de Boro com os de Nitrogênio e hidrogênio).

Como perspectivas futuras, pretendemos realizar cálculos de estrutura eletrônica de nanofitas de BN, utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, mas como a aproximação GGA para o termo de troca e correlação. O software desejado para fazer essa simulação é o *DFTB+* (Density Functional based in Tight-Binding), um código computacional com a metodologia *tight-binding* auto-consistente baseado em átomos descritos eletronicamente na aproximação da DFT.

# Referências Bibliográficas

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann Physik* **84**, 457 (1927).
- [2] M. Terrones, J.-C. Charlier, A. Gloter, E. Cruz-Silva, E. Terrés, Y. B. Li, A. Vinu, Z. Zanolli, J. M. Dominguez, H. Terrones, Y. Bando, and D. Golberg, *Nano Letters* **4**, 1026 (2008).
- [3] E. Tajkhorshid *et al.*, *Science* **296**, 525 (2002).
- [4] P. M. Ajayan, *Chemical Reviews* **99**, 1787 (1999).
- [5] A. R. Leach, *Molecular modelling. Principles and applications*. Prentice Hall, London, 2001.
- [6] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen and D. A. Case, *Journal of Computational Chemistry* **7**, 230 (1986).
- [7] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson Jr., D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5179 (1995).
- [8] F. A. Momany and R. Rone, *Journal of Computational Chemistry* **13**, 888 (1992).
- [9] HyperCham Manual, *Reference Manual Vol. 2*, Hypercube, Inc., USA, 2002.
- [10] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley & Sons Inc., United States of America, 1997.

- [11] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: theories and models*, John Wiley & Sons Inc., England, 2002.
- [12] N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society: Washington, DC, 1982.
- [13] Philip M. Morse *Physical Review* **34**, 57 (1929).
- [14] D. D. Chinellato, D. S. Galvão, *Dinâmica Molecular de Nanoosciladores Mecânicos Baseados em Nanotubos de Carbono*, Relatório parcial de Progresso - UNICAMP, São Paulo, 2003.
- [15] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan and M. Karplus, *Journal of Computational Chemistry* **4**, 187 (1983).
- [16] L. Nilsson and M. Karplus, *Journal of Computational Chemistry* **7**, 591 (1986).
- [17] A. D. Mackerell *et al*, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 3586 (1992).
- [18] F. A. Momany and R. Rone, *Journal of Computational Chemistry* **13**, 888 (1992).
- [19] N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J. H. Liü, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 8551 (1989).
- [20] N. L. Allinger, K. S. Chen and J. H. Liü, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 642 (1996).
- [21] N. Nevins, K. S. Chen and N. L. Allinger, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 669 (1996).
- [22] N. Nevins, J. H. Liü and N. L. Allinger, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 695 (1996).
- [23] N. Nevins and N. L. Allinger, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 730 (1996).

- [24] N. L. Allinger, K. S. Chen, J. A. Katzenellenbogen, S. R. Wilson and G. M. Anstead, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 747 (1996).
- [25] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **110**, 1657 (1988).
- [26] G. A. Kaminski, R. A. Friesnes, J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 6474 (2001).
- [27] J. Pranata, S. G. Wierschke and W. L. Jorgensen, *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 2810 (1991).
- [28] S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman and D. O'Hare, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 7578 (1996).
- [29] G. Némethy, M. S. Pottle and H. A. Scheraga, *Journal of Physical Chemistry* **87**, 1883 (1983).
- [30] G. Némethy *et al.*, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 6472 (1992).
- [31] V. S. Allured, C. Kelly and C. R. Landis, *Journal of the American Chemical Society* **113**, 1 (1991).
- [32] E. Moreira, Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em Nanotubos de Carbono Utilizando Modelagem Molecular, Dissertação de mestrado - UFMA, São Luís-MA, 2008.
- [33] W. E. Pauli, *Science* **103**, 2669 (1946).
- [34] K.B. Davis, M.-O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, and W. Ketterle, *Physical Review Letters* **75**: 3969-3973 (1995).
- [35] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman and E. A. Cornell, *Science* **269**, 5221 (1995).
- [36] Paul Labute, *Journal of Computational Chemistry* **29**, 10 (2008).

- [37] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford, 1987.
- [38] Michal Ben-Nun and Todd J. Martínez, *Ab Initio Quantum Molecular Dynamics*, John Wiley e Sons, Inc., New York, 2002.
- [39] John David Jackson, *Classical Electrodynamics*. John Wiley e Sons, Inc., New York, 1962.
- [40] HyperChem Mamual, *Computational Chemistry*, Hypercube, Inc., USA, 2002.
- [41] Huixiao Hong, Qian Xie, Weigong Ge, Feng Qian, Hong Fang, Leming Shi, Zhenqiang Su, Roger Perkins, Weida Tong, *Journal of Chemical Information and Modeling* **48**, 1337 (2008).
- [42] P. Hohenberg e W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [43] W. Kohn e L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [44] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol.4, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
- [45] ARTIGOS DE APLIZAÇÕES DA TEORIA DE KOHN-SHAM.
- [46] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, United Kingdom, 2004.
- [47] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [48] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [49] W. Kohn, *Reviews fo Modern Physics* **71**, 1253 (1999).
- [50] J. A. Pople, *Reviews fo Modern Physics* **71**, 1267 (1999).
- [51] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [52] E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73 (1928).

- [53] S. T. Thornton and J. B. Marion, *Classical Dynamics of Particles and Systems*, Thomson Brooks/Cole, United States of America, 2003.
- [54] W. Koch e M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, John Wiley Sons, New York, 2001.
- [55] C. C. F. Black, R. H. Fenn, A. C. T. North, D. C. Phillips, R. J. Poljak, *Nature* **196**, 1173-8 (1962).
- [56] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [57] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [58] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [59] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 1253 (1927).
- [60] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [61] J. M. Vianna, A. Fazzio e Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [62] J. C. Slater, *Physical Review* **81**, 385 (1951).
- [63] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [64] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [65] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [66] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **36**, 255 (2003).
- [67] J. P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 88001 (1986).
- [68] J. P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [69] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [70] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **109**, 3760 (1998).
- [71] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [72] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [73] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [74] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [75] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).
- [76] A. D. Becke, *J. Comp. Chem.* **20**, 63 (1999).
- [77] C. F. von Weizsäcker, *Physik. Zeitschr* **39**, 633 (1938).
- [78] H. A. Bethe, *Physical Review* **55**, 434 (1939).
- [79] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* **43**, 4199 (1982).
- [80] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [81] X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [82] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [83] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [84] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres, 1998.
- [85] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
- [86] U. k. Gautam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, G. U. Kulkarni, N. R. Selvi, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3658 (2005).
- [87] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **50**, 18360 (1994).

- [88] W. Andreoni, F. Gygi and M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 159 (1992).
- [89] F. Jensen and H. Toftlund, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 89 (1993).
- [90] T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita and M. Gonda, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 620 (2003).
- [91] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, *Science* **269**, 996 (1995).
- [92] A.J. Du, Sean C. Smith, G.Q. Lu, *Chem. Phys. Lett.* **447**, 181 (2007).
- [93] Er-Jun Kan, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, X. C. Zeng, Jinlong Yang and J. G. Hou, *J. Chem. Phys.* **129**, 084712 (2008).
- [94] A.J. Du, Z.H. Zhu, Y. Chen, G.Q. Lu, Sean C. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **467**, 183 (2009).
- [95] M. Ezawa, *Physical Review B* **73**, 045432 (2006).
- [96] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, *Mat. Sci. and Eng.* **R21**, 47 (1997).
- [97] D. R McKenzie, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller, M. Murakawa, *J. Appl. Phys.* **70**, 3007 (1991).
- [98] S. S. Coutinho, *Estudo de Primeiros Princípios de Bundles de Nanotubos de Nitreto de Boro sob Pressão Hidrostática*, Dissertação de mestrado - UFMA, São Luís-MA, 2007.
- [99] M. Ishigami, S. Aloni and A. Zettl, *Properties of Boron Nitride Nanotubes*, National Berkeley Laboratory, USA (2004).
- [100] E. K. Sichel, R. E. Miller, M. S. Abrahams and C. J. Buiocchi, *Phys. Rev. B* **13**, 4607-11 (1976).
- [101] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, San Fu Tuan, editor, USA, 1932.
- [102] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [103] G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, W. A. Benjamin, Massachusetts, 1969.



## Apêndice A

### Método Variacional

Nas situações em que não é possível determinar a solução exata da equação de Schrödinger [101], o método variacional é utilizada para encontrar uma solução aproximada. Com o intuito de explicar o método variacional [102], vamos considerar uma função de onda  $\Psi$  normalizada, ou seja,  $\int |\Psi|^2 d^3x = 1$ . Expandindo essa função em uma série de autofunções de energia, teremos

$$\Psi = \sum_{i=1}^N A_i \psi_i, \quad (\text{A.1})$$

se  $\psi_i$  é uma autofunção, então deve satisfazer a equação de Schrödinger:

$$H\psi_i = E\psi_i. \quad (\text{A.2})$$

Dessa forma, o valor esperado de  $H$  para a função  $\Psi$  é dado por:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int \Psi^* H \Psi d^3x \\ &= \int \left[ \sum_{i=1}^N A_i^* \psi_i \right] H \left[ \sum_{j=1}^N A_j \psi_j \right] d^3x \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_i^* A_j \left\{ \int \psi_i H \psi_j d^3x \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

levando em conta a equação (A.2), podemos reescrever a equação acima, da seguinte forma

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_i^* A_j E_j \left\{ \int \psi_i \psi_j d^3x \right\}, \quad (\text{A.4})$$

pela condição de ortogonalidade, se  $i \neq j$  então  $\int \psi_i \psi_j d^3x = 0$ , mas se  $i = j$  então  $\int \psi_i \psi_j d^3x = 1$ . Assim a equação (A.4) se reduz a

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N A_i^* A_i E_i = \sum_{i=1}^N E_i |A_i|^2, \quad (\text{A.5})$$

quando se substitui cada autovalor na equação (A.5), percebermos que a mais baixa energia é obtida com a energia do estado fundamental,  $E_0$ , aparecendo assim a seguinte desigualdade

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N E_i |A_i|^2 \geq E_0 \sum_{i=1}^N |A_i|^2. \quad (\text{A.6})$$

Sendo a função normalizada,  $\sum_{i=1}^N |A_i|^2 = 1$ , então chegamos a seguinte conclusão

$$E_0 \leq \langle \hat{H} \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3x. \quad (\text{A.7})$$

Agora quando  $\Psi$  não é normalizada, a equação (A.7) pode ser reescrita, como

$$E_0 \leq \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3x}{\int \Psi^* \Psi d^3x}. \quad (\text{A.8})$$

Na verdade, o que é feito na simulação, é a escolha de um função de onda qualquer (onde esta tenha certa compatibilidade com o sistema), dependente de alguns parâmetros ajustáveis, e depois calcula-se  $E[\psi]$ . Assim, quando encontrarmos os parâmetros que minimizam a equação (A.8), teremos tanto a função de onda quanto a energia do estado fundamental aproximada do sistema. Com isso, o valor esperado da hamiltoniana será tão próximo de  $E_0$ , quanto mais próximo o auto-estado  $|\psi\rangle$  estiver da função de onda do auto-estado fundamental  $|\psi_0\rangle$ .

## Apêndice B

### Aproximação de Born-Oppenheimer

Um sistema de muitos elétrons, apresenta muitas interações, acoplamentos e graus de liberdade, o que dificulta resolver esse problema analiticamente, isto é, encontrar a solução da equação de Schrödinger é praticamente impossível [56]. Desta forma faz-se necessário recorrer a aproximações para que esse tipo de sistema seja solúvel. Uma delas é a aproximação de Born-Oppenheimer [1], proposta em 1927 pelos cientistas *M. Born* e *J. R. Oppenheimer*, que diz respeito a independência dos movimentos dos núcleos e dos elétrons. Essencialmente, ela trata do princípio que os elétrons movem-se bem mais rápido, quando comparado com os núcleos, de maneira que este último pode ser considerado como fixo (em repouso). Assim, do ponto de vista dos elétrons, é uma boa aproximação considerá-los sob um campo de núcleos fixos e suas posições dependetes apenas das diferentes configurações dos núcleos. Com isso, a energia cinética da equação (3.28) será igual a zero e a repulsão núcleo-núcleo torna-se uma constante, pois ambos são fixos. Depois dessas considerações, Born e Oppenheimer propuseram a uma nova hamiltoniana chamada de "Hamiltoniana Eletrônica" que descreve o movimento de  $N$  elétrons no campo de  $M$  núcleos fixos, expressa matematicamente como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{B.1})$$

A função de onda que obedece a equação de Schrödinger, agora será diferente. Pois dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas  $\vec{r}_i$  e parametricamente das coordenada nucleares  $\vec{R}_j$ . Com isso, a função de onda seja chamada de "Função de Onda Eletrônica",  $\Psi_{elec}$  e obedecerá a seguinte equação

$$\hat{H}_{elec} |\Psi_{elec}\rangle = \epsilon_{elec} |\Psi_{elec}\rangle. \quad (\text{B.2})$$

A energia total,  $\epsilon_{total}$ , é composta da energia eletrônica com a constante de repulsão núcleo-

núcleo em função da posição  $R_j$ , dada por

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{elec} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (\text{B.3})$$

Em relação ao movimento nuclear, mostra-se em [103] que a  $\varepsilon_{total}$  é a energia potencial efetiva para a hamiltoniana nuclear, assim:

$$H_{nuclear} = -\frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_i^2}{M_I} + \varepsilon_{total}. \quad (\text{B.4})$$

## Anexo

### Trabalhos Apresentados em Congressos.

- FRAZÃO, N. F., AZEVEDO, D. L., Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofita de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios. III WORKSHOP DA REDE NACIONAL DE PESQUISA EM NANOTUBOS DE CARBONO, 2008, Curitiba-PR.
- FRAZÃO, N. F., AZEVEDO, D. L., Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofita de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios. XXVI ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE 2008, Recife-PE. Caderno de Resumos, 2008.