

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

GRACIELE MARTINS ARVELOS

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ELETRÔNICAS DO PALÁDIO USANDO DIFERENTES
CORREÇÕES DE VAN-DER-WAALS PARA A TEORIA
DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

BRASÍLIA

2 DE DEZEMBRO DE 2020

Graciele Martins Arvelos

**Estudo de Propriedades Estruturais e Eletrônicas do
Paládio Usando Diferentes Correções de van-der-Waals
para a Teoria do Funcional da Densidade**

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Antonio Carlos Pedroza

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

2 de dezembro de 2020

Graciele Martins Arvelos

Estudo de Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Paládio Usando Diferentes Correções de van-der-Waals para a Teoria do Funcional da Densidade/ Graciele Martins Arvelos. – Brasília, 2 de dezembro de 2020-

94 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Antonio Carlos Pedroza

Monografia – Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Física, 2 de dezembro de 2020.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. I. Antonio Carlos Pedroza. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Física. IV. Estudo de Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Paládio Usando Diferentes Correções de van-der-Waals para a Teoria do Funcional da Densidade

CDU 02:141:005.7

Graciele Martins Arvelos

Estudo de Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Paládio Usando Diferentes Correções de van-der-Waals para a Teoria do Funcional da Densidade

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Trabalho aprovado. Brasília, 2 de dezembro de 2020:

Antonio Carlos Pedroza
Orientador

Luiz Antônio Ribeiro Junior
Convidado 1

Eberth de Almeida Correa
Convidado 2

Brasília
2 de dezembro de 2020

*Dedico este trabalho a dois anjos que iluminaram
a minha vida com a sua existência: meu pai e Telma Cristiane.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, à duas pessoas que partiram, mas que honraram os anos aqui vividos amando os seus intensamente: meu pai e Telma Cristiane. Meu pai, além de ajudar na construção do meu caráter com seu exemplo de integridade, foi o primeiro a despertar em mim o amor pela matemática ao me ensinar frações. Telma, com sua inteligência e irreverência marcou o coração e a vida de cada aluno e de cada pessoa que a conheceu e assim, não somente marcou a minha vida, mas foi uma das bases que tornou possível esse momento. Sou imensamente grata por ter tido o privilégio de conviver e por ter sido amada profundamente por vocês.

Agradeço à minha mãe por todo o apoio, por ser um exemplo e por nunca ter medido esforços para realizar os sonhos de seus filhos. Ao meus irmãos Gustavo e Gabriel, agradeço por ter tornado esse jornada mais leve, seja me ajudando em Cálculo, seja me fazendo rir em dias difíceis. À minha irmã Geovanna, cuja ternura e mansidão foram o meu aconchego nessa trajetória. Às minhas irmãs de coração Sanny, Simone e Juliany: vocês personificam a cumplicidade, a parceria e a sinceridade que só se encontram numa amizade.

Agradeço aos meus avós de sangue e de coração: Iraci, Raymundo, Terezinha, Dona Maria, Dona Lica e Eunice. Vocês, com uma imensa sabedoria adquirida pelo passar dos anos, me revelam tesouros que só o tempo pode fornecer. Às minhas madrinhas Edevânia e Jovenilce, que sempre têm um sorriso caloroso e um abraço acolhedor e cheio de amor a oferecer; aos meus tios Solimar e Junior e às minhas tias Elaine, Cilene, Augusta Cássia, Ivonete Jesus por serem uma fonte de inspiração, força e perseverança. Aos meus primos Alynne, Priscyla, Mariane, Luís Eduardo, Carol, Douglas, João Victor, Anthônio e João Miguel pelo apoio e carinho. À Nicolly Eduarda por nos ensinar a acreditar. Às minhas amigas Iany, Cris e Érika por todos os conselhos e momentos compartilhados.

Sou profundamente grata pela experiência de ter estudado ao longo desses anos na Universidade de Brasília (UnB). Agradeço aos professores do Instituto de Física que compartilharam com excelência seus conhecimentos. Em especial aos professores Antonio Pedroza, Arsen Melykan, Júnio Rosa e Olavo Leopoldino que foram verdadeiros mestres ao longo dessa jornada, dedicando-se de forma exemplar ao ofício de ensinar. Ao meu orientador, Antonio Pedroza, um exímio exemplo de pesquisador e orientador, sou imensamente grata por todo ensinamento compartilhado, pela paciência, dedicação e confiança.

O período que estudei na UnB não somente forneceu e esculpiu as bases para eu me tornar uma bacharel em Física, como também foi a base para a construção de amizades sólidas e sinceras. Assim, agradeço aos meus amigos Ana Caroline Manso, Henrique Alves,

Henrique Lettieri, João Augusto, João Valeriano, Mariana Casement e Miguel Citeli. Obrigada por serem amigos tão leais e por dividirem comigo esses anos na UnB. Além disso, na UnB que conheci meu amigo e namorado Lucas Bispo, cujo companheirismo em cada prova, em cada fim de semestre e em cada nova etapa foram fundamentais.

Por fim, agradeço a todas as mulheres cientistas que ousaram, acreditaram e desafiaram, permitindo assim que, meninas sonhassem em ser pesquisadora, assim como eu sonhei um dia.

*”Resta essa faculdade incoercível de sonhar
De transfigurar a realidade, dentro dessa incapacidade
De aceitá-la tal como é.”
(Vinícius de Moraes)*

Resumo

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), desde os seus primórdios, ganhou destaque pela precisão de seus resultados e pelo baixo custo computacional. No âmbito da DFT, as propriedades eletrônicas e estruturais de um sistema de muitos elétrons são obtidas através das Equações de Kohn-Sham, onde as interações desconhecidas são descritas por meio do termo de Troca e Correlação. Apesar dos avanços conquistados pelas aproximações não locais desse termo, tais aproximações não descrevem com precisão interações do tipo van-der-Waals. Nessa perspectiva, as aproximações vdW-DF1 (DION *et al.*, 2004) e vdW-DF2 (LEE *et al.*, 2010) são as que atualmente determinam com mais acurácia sistemas com interações do tipo van-der-Waals. O presente trabalho tem por objetivo estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do Paládio usando essas aproximações com algumas modificações recentemente sugeridas por (PEDROZA; CORREA; PEDROZA, 2019, Artigo Submetido), obtidos através da mudança dos parâmetros β e μ relativos à aproximação vdW-DF^{PBE(β,μ)}. Além disso, utilizar essas aproximações no cálculo da *Função Trabalho* de uma superfície.

Palavras-chaves: DFT. PBE. Van-der-Waals. Paládio.

Lista de ilustrações

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | – Fluxograma do método de solução auto-consistente das técnicas HF e DFT para a determinação da energia de um sistema de N elétrons. Fonte: (MORGON; CUSTODIO, 1995) | 21 |
| Figura 2 | – Energia Total da molécula H_2 como função da separação internuclear, obtida pelas seguintes aproximações: Hartree-Fock (HF), Aproximação da Densidade Local (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Fonte: (BURKE, 2007) | 22 |
| Figura 3 | – Esquema ilustrativo do método de auto consistência usado para a matriz densidade. O esquema mostra a dependência entre a solução de saída (C^{out}) e a solução de entrada (C^{in}). A reta tracejada representa a condição de auto consistência. Fonte: (POSTNIKOV, 2007a) | 45 |
| Figura 4 | – Representação do orbital $1s$ do átomo de hidrogênio (linha pontilhada) através da base GTO (linha contínua). | 47 |
| Figura 5 | – Ilustração dos estados ocupados no espaço recíproco na superfície de Fermi, considerando um estado excitado. Fonte: (SCHOFIELD, 1999) | 54 |
| Figura 6 | – Ilustração esquemática de um potencial periódico unidimensional de período a em um domínio de comprimento L . Fonte: (MARDER, 2010) | 56 |
| Figura 7 | – Representação da função de onda de um elétron dado por uma onda plana modulado por uma função periódica. Fonte: (ALCACER, 2013) | 59 |
| Figura 8 | – Ilustrações de um cristal fcc no espaço real e no espaço recíproco | 60 |
| Figura 9 | – Ilustrações das bandas de energia. Na primeira figura mostra a diferença das representações entre a zona estendida e a zona reduzida. Na segunda figura está representado as bandas proibidas em uma banda de energia. | 61 |
| Figura 10 | – Ilustração esquemática da diferença entre um metal e um isolante. No isolante todas as bandas estão completamente preenchidas. Em um metal, pelo menos uma banda está parcialmente ocupada e conseqüentemente a superfície de Fermi existe. Fonte: (MARDER, 2010) | 62 |
| Figura 11 | – Ilustração esquemática do processo de relaxação e reconstrução de uma superfície fcc(100). Na primeira coluna está ilustrado o modelo ideal de uma superfície; em seguida está ilustrado a estrutura de relaxação, no qual a distância entre a primeira camada e a segunda diminuem e a simetria da superfície é conservada; na terceira camada está ilustrado o processo de reconstrução no qual toda a segunda camada é removida. Fonte: (GROß, 2009) | 64 |
| Figura 12 | – Ilustrações do modelo slab de uma superfície. | 64 |
| Figura 13 | – Planos cristalográficos de uma estrutura fcc | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 14 – Vista frontal da posição dos átomos de uma superfície de orientação (100), (111) e (110). Fonte: (SHOLL; STECKEL, 2009) | 66 |
| Figura 15 – (a) Gráfico da densidade de carga elétrica próxima à superfície ideal de um cristal finito, no qual aparece as distorções. As linhas tracejadas indicam as condições de contorno periódicas no interior do sólido. (b) Gráfico do potencial do cristal após acontecer as distorções descritas em (a). No gráfico está ilustrado o trabalho necessário W para retirar um elétron do campo elétrico da superfície. Fonte: (A.N. et al., 1976) | 68 |
| Figura 16 – Gráfico da Função de Onda dos elétrons de valência da configuração de referência usada para o Paládio, calculados usando o funcional vdw-DF1. No gráfico está o cálculo com todos os elétrons e com o pseudopotencial em função do Raio. Fonte: Compilação da autora. | 74 |
| Figura 17 – Gráficos das bandas eletrônicas do Paládio obtidas por meio das aproximações $sol0$ e vdw , junto com a base DZP^0 e o pseudopotencial $PS-PBE^{ref}$ | 82 |
| Figura 18 – Gráfico da estrutura de bandas obtida na literatura. Fonte: (RIVERO et al., 2015) | 83 |
| Figura 19 – Gráficos da energia potencial em função da distância na direção z para a superfície $2 \times 2 \times 2$ | 84 |
| Figura 20 – Gráficos da energia potencial em função da distância na direção z para a superfície $2 \times 2 \times 4$ | 84 |

Lista de tabelas

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | – <i>Tabela mostrando os orbitais dos elementos da tabela periódica em termos da Base Mínima e da Base Duplo-Zeta. Fonte: (POSTNIKOV, 2007a)</i> | 46 |
| Tabela 2 | – <i>Valores dos parâmetros β, μ e λ utilizados em cada funcional da família PBE(β, μ, λ). Fonte: Compilação da autora.</i> | 72 |
| Tabela 3 | – <i>Tabela contendo os valores dos raios de corte de acordo com os níveis eletrônicos. No primeiro bloco estão descritos os raios de corte para os funcionais do tipo vdw-DF1 e variações; no segundo bloco estão os raios de corte sugeridos por (RIVERO et al., 2015) para obter o pseudopotencial gerado com o funcional PBE original. Fonte: Compilação da autora.</i> | 73 |
| Tabela 4 | – <i>Parâmetros estruturais obtidos de acordo com cada aproximação do tipo vdw-DF1, junto com a base DZP¹ e pseudopotencial PS-vdw. Fonte: Compilação da autora</i> | 80 |
| Tabela 5 | – <i>Parâmetros estruturais obtidos para a base e os pseudopotenciais utilizados na Etapa 2. Fonte: Compilação da autora</i> | 80 |
| Tabela 6 | – <i>Parâmetros estruturais obtidos de acordo com cada aproximação do tipo vdw-DF1, junto com a base DZP² e pseudopotencial PS-PBE^{ef}. Fonte: Compilação da autora</i> | 81 |
| Tabela 7 | – <i>Valores da Função Trabalho das superfícies $2 \times 2 \times 2$ e $2 \times 2 \times 4$ obtidos para as diferentes aproximações do tipo vdw-DF1. Fonte: Compilação da autora.</i> | 85 |

Sumário

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 19 |
| | Introdução | 19 |
| I | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 23 |
| 2 | TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE | 25 |
| 2.1 | Aproximação de Hartree-Fock | 25 |
| 2.2 | Teoremas de Hohenberg-Kohn | 29 |
| 2.2.1 | Aproximações para $T[\rho]$ | 33 |
| 2.2.1.1 | Aproximação de Thomas-Fermi | 33 |
| 2.3 | Equações de Kohn-Sham | 34 |
| 2.3.1 | Aproximação da Densidade Local (LDA) | 36 |
| 2.3.2 | Aproximações Não Locais | 38 |
| 2.3.2.1 | Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) | 38 |
| 2.3.2.2 | Aproximação de Van-de-Walls | 40 |
| 3 | CONJUNTOS DE BASES | 43 |
| 3.1 | Bases | 43 |
| 3.2 | Orbital do Tipo Slater (STO) | 45 |
| 3.3 | Orbital do Tipo Gaussiana (GTO) | 46 |
| 4 | PSEUDOPOTENCIAIS | 49 |
| 5 | ESTRUTURA DE BANDAS | 53 |
| 5.1 | Gás de Elétrons Livres de Fermi | 53 |
| 5.2 | Bandas de Energia | 56 |
| 6 | CÁLCULO DE SUPERFÍCIES | 63 |
| 6.1 | Construção e Orientação de uma Superfície | 63 |
| 6.2 | Função Trabalho | 66 |
| II | METODOLOGIA | 69 |
| 7 | DETALHES COMPUTACIONAIS | 71 |
| 7.1 | Funcional de van-der-Walls $vdW - DF^{PBE(\beta,\mu)}$ | 71 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 7.2 | Cálculo de Bulk | 72 |
| 7.2.1 | Cálculo de Bandas | 75 |
| 7.3 | Cálculo de Superfícies | 75 |
| III | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 77 |
| 8 | RESULTADOS | 79 |
| 8.1 | Cálculo de Bulk | 79 |
| 8.1.1 | Cálculo de Bandas | 81 |
| 8.2 | Cálculo de Superfície | 83 |
| | Conclusão | 87 |
| | REFERÊNCIAS | 89 |

1 Introdução

O estudo das propriedades físico-químicas de moléculas, átomos e sólidos exige revolver a Equação de Schrödinger de N elétrons. No entanto, para resolver tais sistemas é necessário métodos de aproximações computacionais, uma vez que a solução analítica é inviável de ser obtida. Nesse sentido, o método de Hartree Fock (HF) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) emergem com diferentes perspectivas como ferramentas para resolver o problema de um sistema de muitos elétrons. No método de Hartree Fock o objeto de estudo é a função de onda Ψ que depende das coordenadas dos N elétrons. No âmbito da DFT o objeto fundamental é a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, de modo que a equação de Schrödinger de N elétrons passa a depender de 3 variáveis espaciais (FAZZIO; VIANNA; CANUTO, 2004).

Os primeiros trabalhos sobre sistemas de muitos elétrons datam na década de 20 do século passado, quando L. Thomas e E. Fermi publicaram em 1927 uma aproximação da distribuição de elétrons em um átomo a partir de considerações estatísticas. A teoria de Thomas-Fermi foi útil para descrever qualitativamente a energia dos átomos, ademais de ter inspirado Walter Kohn em seus trabalhos com DFT, porém foi incapaz de descrever ligações químicas e a estabilidade de moléculas. Em 1927, ocorreu outra importante contribuição para a teoria de muitos elétrons por meio dos trabalhos de D. Hartree. A *aproximação de Hartree* propõe utilizar o método variacional para resolver a Hamiltoniana de N elétrons usando como função teste o produto das funções de onda de cada elétron individualmente, todavia tal método é incapaz de descrever corretamente ligações químicas. Além disso, alguns anos mais tarde, descobriu-se que as funções de onda dos férmions possuem um caráter antissimétrico com relação à permutação de dois elétrons quaisquer, culminando na *Aproximação de Hartree-Fock*. (BATOS, 2015)

Os primeiros estudos da Teoria do Funcional da Densidade ocorreram em 1964, quando os cientistas P. Hohenberg e W. Kohn provaram dois teoremas que garantem univocamente a existência da densidade eletrônica, uma vez conhecido o potencial externo aos elétrons. Posteriormente, em 1965 os cientistas Lu Jeu Sham e Walter Kohn chegaram na equação de Kohn-Sham que é a base da teoria moderna de DFT. Tais contribuições renderam a Walter Kohn o prêmio Nobel de Química em 1998.

As aplicações da Teoria do Funcional da Densidade e os estudos nessa área cresceram significativamente a partir da década de 90 com o aperfeiçoamento de hardwares e dos códigos, atingindo um nível de acurácia e custo computacional superior às outras técnicas de aproximação e tornando-se o método mais utilizado para problemas pertinentes à Ciência dos Materiais, Física Molecular, Química Orgânica e à Inorgânica. Tais avanços

permitiram obter resultados das propriedades dos materiais próximos aos resultados experimentais, possibilitando um entendimento mais profundo da estrutura eletrônica dos materiais, bem como viabilizou as previsões de características físico-químicas. (BURKE, 2012)

Nesse sentido, a equação de Kohn-Sham permite obter interações que vão além daquelas obtidas na aproximação de Hartree-Fock através do termo de Energia de Troca e Correlação (E_{xc}). A primeira aproximação para o termo de Troca e Correlação foi a *Aproximação da Densidade Local (LDA)*, obtida por L. Sham e W. Kohn; tal aproximação considera que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ corresponde à densidade eletrônica de um gás homogêneo de elétrons interagindo via Força de Coulomb. Conseqüentemente, para sistemas que não se afastam do modelo de um gás homogêneo, a aproximação LDA apresenta bons resultados (MORGON; CUSTODIO, 1995). Por outro lado, para tratar a não homogeneidade dos sistemas eletrônicos, as *Aproximações Não Locais* investigam a dependência com o gradiente da densidade eletrônica. Um exemplo desse tipo de aproximação é a *Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)*, a qual tem como importante caso particular a aproximação proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (*PBE*). A aproximação GGA-PBE é a mais usada para aplicações em Ciências dos Materiais, uma vez que apresenta resultados melhores para sólidos. (PEDROZA, 2016)

Os cálculos computacionais referentes às equações de Hartree-Fock e às de Kohn-Sham para determinar a função de onda e a densidade eletrônica, respectivamente, baseiam-se no método de *Auto Consistência*. No método de Hartree-Fock, os potenciais que descrevem as interações do sistema e que permitem a minimização da energia é o *Potencial de Hartree* e o *Potencial de Troca*, o qual é um potencial *não-local*. Todavia para calcular esses potenciais é necessário conhecer a solução da função de onda Ψ da equação de Schrödinger. Para isso, usa-se uma função de onda teste Ψ_t , construída a partir de uma base conhecida, calcula-se os potenciais de *Hartree* e de *Troca* e encontra-se os autovalores da Equação de Schrödinger. Esses passos são repetidos até que a função de onda de entrada Ψ_t seja igual à função de onda de saída. Um esquema do método auto consistente é apresentado na Figura 1. (BURKE, 2007)

O método de auto consistência é aplicado de modo análogo para o método de DFT. Nas equações de Kohn-Sham os potenciais que descrevem as interações eletrônicas do sistema é o *Potencial de Hartree* e o *Potencial de Troca-e-Correlação*, que são determinados a partir da densidade eletrônica ρ . A densidade eletrônica também é definida a partir da função de onda Ψ . Desse modo, usa-se uma função de onda teste Ψ_t , calcula-se a densidade inicial ρ_0 e com ela se obtém os potenciais de *Hartree* e de *Troca-e-Correlação*. A vantagem com relação aos cálculos de Hartree-Fock é o fato desse último potencial ser local. Em seguida resolve-se a equação de Kohn-Sham e obtém-se as novas funções de onda Ψ_j , de modo que se essas forem iguais às funções de onda de entrada o problema está

resolvido (PEDROZA, 2016). Na Figura 1, está ilustrado um fluxograma do método de auto consistência (MORGON; CUSTODIO, 1995).

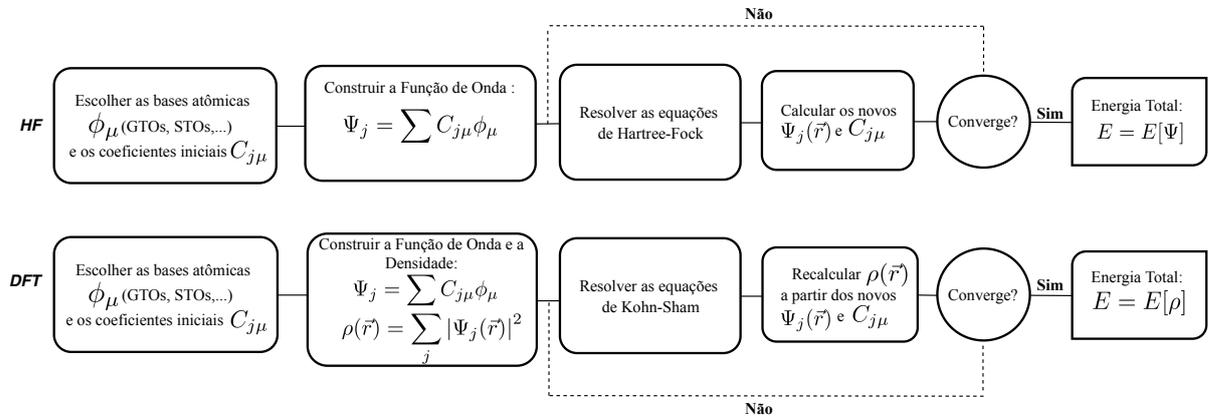


Figura 1 – Fluxograma do método de solução auto-consistente das técnicas HF e DFT para a determinação da energia de um sistema de N elétrons. Fonte: (MORGON; CUSTODIO, 1995)

A fim de fazer uma análise qualitativa sobre a precisão dos resultados obtidos via HF e DFT, na Figura 2 é apresentado o cálculo da energia total da molécula de H_2 em função da separação intermolecular, de modo que a posição de mínimo corresponde à posição de equilíbrio da molécula e fornece a energia de ligação. O mínimo de energia global determina importantes propriedades sobre o material, tais como a geometria da molécula ou a estrutura cristalina do sólido, bem como as vibrações e rotações. Por esse motivo, quanto mais próximo os resultados de um método de aproximação computacional se assemelha aos resultados exatos, então, a capacidade desse método em fazer previsões e descrever o sistema é superior.

Desse modo, comparando as curvas fornecidas para a energia total por meio de HF, DFT-LDA e DFT-GGA na Figura 2, observa-se que a curva de HF forneceu com acurácia a posição mínima, porém superestimou o valor da energia. Por outro lado, a aproximação mais simples de DFT, a LDA, forneceu resultados melhores que HF, mas com pouca acurácia. A aproximação DFT-GGA por sua vez, apresentou os melhores resultados, o que justifica o vasto uso da aproximação GGA. (BURKE, 2007)

Como foi dito anteriormente, um cálculo de estrutura eletrônica é realizado via aproximações computacionais, porém, quando se faz o cálculo de um sólido ou uma molécula nos quais consideram-se tanto os elétrons de valência como os elétrons do caroço de cada átomo, ou seja, elétrons que estão mais próximos ao núcleo, as aproximações computacionais começam a exigir um alto custo computacional. Nesse sentido, através de um pseudopotencial é possível substituir os efeitos dos elétrons do caroço por um potencial efetivo, de modo que apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente. Uma justificativa para esse método surge do fato de que as propriedades químicas e físicas são

determinadas pelos elétrons de valência. (OLIVEIRA, 1997)

Apesar dos avanços conquistados pelas aproximações não locais para o termo de *Troca-e-Correlação*, tais aproximações não descrevem com precisão interações do tipo van-der-Walls. Nessa perspectiva, este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do Paládio ($Z=46$) utilizando a Teoria do Funcional da Densidade com correções de van-der-Walls a partir das aproximações para o termo de *Troca* e para o termo de *Correlação* sugeridos recentemente (PEDROZA; SILVA; CAPELLE, 2009). Elas fornecem excelentes resultados para vários sistemas finitos e estendidos, além de permitir que novos refinamentos sejam propostos (PEDROZA; CORREA; PEDROZA, 2019, Artigo Submetido). Assim, este trabalho inicia-se refazendo os cálculos obtidos por (PEDROZA; CORREA; PEDROZA, 2019, Artigo Submetido) para duas variantes da aproximação de van-der-Walls (DION et al., 2004). Em seguida, novas variações são testadas.

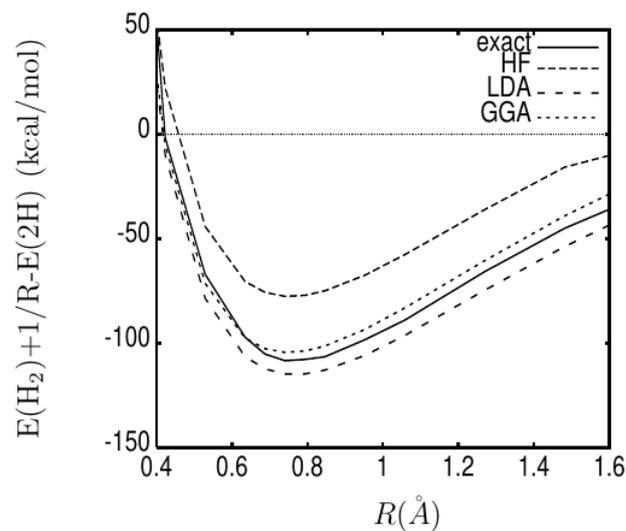


Figura 2 – Energia Total da molécula H_2 como função da separação internuclear, obtida pelas seguintes aproximações: Hartree-Fock (HF), Aproximação da Densidade Local (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Fonte: (BURKE, 2007)

Parte I

Revisão Bibliográfica

2 Teoria do Funcional da Densidade

A *Teoria do Funcional da Densidade* e a *Aproximação de Hartree-Fock* constituem a base das principais técnicas empregadas na obtenção das propriedades estruturais e eletrônicas nas diversas áreas que compõem a Física da Matéria Condensada. A precisão e a compreensão fornecida por essas técnicas alcançaram historicamente destaque e relevância no estudo de materiais, abrangendo desde átomos e moléculas até superfícies e interfaces.

Isso posto, na Seção 2.1 será abordado brevemente a Aproximação de Hartree-Fock. Em seguida, de forma mais detalhada, será apresentado os detalhes da Teoria do Funcional da Densidade. Na Seção 2.2 será enunciado e provado os principais teoremas de unicidade e existência dessa teoria: *Teoremas de Hohenberg-Kohn*. Por consequência desses teoremas, a Equação de Schrödinger de um sistema de muitos elétrons podem ser reescritas pelas *Equações de Kohn-Sham*; essa abordagem e as principais aproximações para o termo de troca e correlação será apresentado na seção 2.3.

2.1 Aproximação de Hartree-Fock

Ao estudar as propriedades de átomos, moléculas e sólidos é fundamental obter as autofunções da Hamiltoniana que descreve o sistema:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.1)$$

Nesses sistemas, a contribuição para o potencial é devido às interações entre núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron. A interação núcleo-elétron é uma interação Coulombiana entre o núcleo e cada elétron, onde considera-se os elétrons sujeitos a um potencial externo, o potencial do núcleo; a interação elétron-elétron ocorre entre um par de elétrons.

O termo de energia cinética é dado pela soma das energias cinéticas dos elétrons e do núcleo. Por outro lado, como a massa do núcleo é significativamente maior que a massa do elétron, a contribuição do núcleo pode ser separada da parte eletrônica. Essa é a chamada *Aproximação de Born-Oppenheimer*. (TOFFOLI, 2012c)

Logo, a hamiltoniana de um sistema de N_e elétrons e N_n núcleos é dada pela expressão:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \end{aligned} \quad (2.2)$$

Onde para uma das posições \mathbf{R}_I e \mathbf{R}_J mantidas fixas, são feitos os cálculos para a parte eletrônica.

Para descrever o estado físico e a evolução temporal de uma função de onda de N elétrons é necessário recorrer aos postulados da Mecânica Quântica, dentre os quais vale destacar três:

1. O *estado físico* de um sistema de N elétrons sujeito a um potencial externo é representado por uma *Função de Onda* $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$, onde $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \xi)$ representa a coordenada espacial e a coordenada de spin. Essa função de onda contém toda a informação do sistema.
2. A evolução temporal da *Função de Onda* de um sistema obedece à Equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.3)$$

Observação: Quando o potencial não depende do tempo, Ψ pode ser escrito como o produto de uma função dependente do tempo e por outra que dependa apenas de \mathbf{r} . A parte dependente da posição satisfaz à Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.4)$$

3. A função de onda de um sistema composto por N partículas idênticas pode ser *simétrica* ou *antissimétrica* de acordo com a permutação de um par de partículas.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = \pm \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.5)$$

As partículas com spin inteiro possuem estados simétricos e são denominadas *bósons* e partículas com spin semi-inteiro possuem estados antissimétricos e são chamados de *férmions*. (ZETTLI, 2009)

Considerando o elétron, cujo spin é $s = \frac{1}{2}$, a função de onda de uma partícula ou orbital, pode ser escrita pela expressão abaixo, onde $R_{n,l}$ é a solução da parte radial com os números quânticos n e l ; $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ é a parte angular, cuja solução corresponde aos harmônicos esféricos com os números quânticos l e m_l e $\chi(\xi)$ é a solução da parte de spin, no qual os números quânticos correspondentes são $s = \frac{1}{2}$ e $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

$$\varphi_{n,l,m_l,m_s}(\mathbf{r}, \xi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2},m_s}(\xi) \quad (2.6)$$

A função de onda Ψ de N elétrons pode ser descrita de maneira simplificada como o produto dos orbitais de cada um dos N elétrons, essa forma de descrever a função de onda é denominado *Aproximação de Hartree*.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \varphi_2(\mathbf{x}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_N(\mathbf{x}_N) \quad (2.7)$$

onde, $\varphi_i(\mathbf{x}_i) \equiv \varphi_{n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}}(\mathbf{x}_i)$

No entanto, a Aproximação de Hartree é falha pois não leva em conta o fato de elétrons serem partículas indistinguíveis.

De acordo com o Postulado descrito no item 3, a função de N-partículas de um sistema sujeito à interação coulombiana deverá ser anti-simétrica, por se tratar de férmions. Tal função é descrita em termos do operador *Permutação* (\hat{P}), cuja ação realiza a permutação entre duas coordenadas \mathbf{x}_i e \mathbf{x}_j . O resultado dessas permutações é denominado *Determinante de Slater*.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^P \hat{P} [\varphi_{n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}}(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_{n_N, l_N, m_{l_N}, m_{s_N}}(\mathbf{x}_N)] \quad (2.8)$$

A solução exata da equação (2.3), cuja hamiltoniana corresponde à equação 2.2 é inviável de ser obtida analiticamente, de modo que é necessário métodos sofisticados de aproximação teórica e computacional. Nesse sentido, a *Aproximação de Hartree Fock* ocorre quando considera-se uma função de onda anti simétrica, equação (2.8), como a que descreve um sistema de N elétrons. (PEDROZA, 2016)

Na Aproximação de Hartree-Fock, deseja-se encontrar qual função de onda anti-simétrica que fornece a melhor aproximação para a energia do estado fundamental. Para isso variam-se os orbitais φ_i , de modo que o valor esperado $\langle \hat{H} | \Psi | \hat{H} \rangle$ corresponda a um extremo. As funções de onda de um elétron que obedecem à essa condição são aquelas que satisfazem uma equação integro-diferencial: a equação de Hartree-Fock.

Reescrevendo de forma mais compacta a Hamiltoniana eletrônica descrita na equação (2.2), é possível representá-la em função de dois operadores: o operador $\hat{h}(\mathbf{x}_i)$ que age somente na coordenada eletrônica de um elétron, o que inclui a energia cinética e a interação núcleo-elétron; e o operador $\hat{v}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ é o termo de interação elétron-elétron.

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{v}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \quad (2.9)$$

Considerando a antisimetrização da função de onda Ψ , e denotando de forma simplificada os números quânticos por $k = n, l, m_l, m_s$, então o valor esperado da hamiltoniana \hat{H} descrita na equação (2.9) é dado por:

$$E[\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots, \varphi_{k_N}] = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \varphi_{k_i} | \hat{h} | \varphi_{k_i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} | \hat{v} | \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} \rangle - \langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} | \hat{v} | \varphi_{k_j} \varphi_{k_i} \rangle \right] \quad (2.10)$$

Onde as relações descritas na equação anterior têm as seguintes correspondências:

$$\langle \varphi_{k_i} | \hat{h} | \varphi_{k_i} \rangle = \int \varphi_{k_i}^*(\mathbf{x}) \hat{h}_1(\mathbf{x}_i) \varphi_{k_i}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.11)$$

$$\langle \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} | \hat{v} | \varphi_{k_j} \varphi_{k_i} \rangle = \iint \varphi_{k_i}^*(\mathbf{x}) \varphi_{k_j}^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k_j}(\mathbf{x}) \varphi_{k_i}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}' d\mathbf{x} \quad (2.12)$$

A equação (2.10) define $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$ como um funcional de φ_k , de modo que o extremo da equação será obtido quando as derivadas funcionais forem nulas. (TOFFOLI, 2012a)

$$\frac{\delta E[\varphi_k]}{\delta \varphi_k} = 0 \quad (2.13)$$

Para determinar o extremo da energia usa-se o *Método Multiplicadores de Lagrange*, considerando-se como vínculo a ortogonalidade entre dois orbitais quaisquer.

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_k} \left[\langle \hat{H} | \Psi | \hat{H} \rangle - \sum_{i,j} \varepsilon_{k_i, k_j} \langle k_i | k_j \rangle \right] \equiv 0 \quad (2.14)$$

Que resulta nas *Equações de Hartree-Fock*:

$$[h(\mathbf{x}) + V_H(\mathbf{r})] \varphi_k(\mathbf{x}) + \int V_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \varphi_k(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \sum_{k'} \varepsilon_{k, k'} \varphi_{k'}(\mathbf{x}') \quad (2.15)$$

No entanto, os multiplicadores de Lagrange $\varepsilon_{k, k'}$ estão acoplados, de modo que a partir de uma transformação unitária \mathbb{A} atuando no conjunto de funções φ_k .

$$\phi_k = \sum_{k'} \mathbb{A}_{kk'} \varphi_{k'} \quad (2.16)$$

É possível reescrever a equação (2.15) de forma compacta e elegante.

$$[h + V_H + \hat{V}_x] \phi_k = \varepsilon_k \phi_k \quad (2.17)$$

Onde o *Potencial de Hartree* e o operador de *Troca*, não local, são dados por:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.18)$$

$$\hat{V}_x(\mathbf{r}) = \int -v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_k \phi_k^*(\mathbf{x}') \phi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x}' \quad (2.19)$$

Em suma, existem duas grandes divisões nos métodos de aproximação: aproximações *baseadas na função de onda*, onde *Hartree-Fock* é um exemplo desse tipo, ou aproximações *baseadas na densidade eletrônica*, tal como a *Teoria do Funcional da Densidade (DFT)*. (PEDROZA, 2017)

2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A *Densidade Eletrônica* é uma quantidade fundamental no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade. Para tanto, um sistema que possua N elétrons, tem a densidade eletrônica definida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = eN \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.20)$$

De acordo com a interpretação usual da Mecânica Quântica $\Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$ é definido como a Densidade de Probabilidade de encontrar um elétron no qual o estado físico num certo instante, é determinado pela Função Onda $\Psi(\mathbf{r})$. Logo, segue que a Densidade Eletrônica representa a Densidade de Probabilidade de encontrar um elétron na posição \mathbf{r} independente da posição dos outros $N-1$ elétrons.

No sistema de N elétrons a interação *elétron-elétron* ocorre através da repulsão coulombiana, de modo que a repulsão é a mesma em qualquer sistema. Por outro lado, a interação *núcleo-elétron* que atua como um potencial externo aos elétrons é responsável por definir a hamiltoniana de um sistema. Em suma, como o potencial externo define a hamiltoniana, conseqüentemente determina a Função de Onda e a Densidade Eletrônica.

Devido ao fato desse potencial ser independente do tempo e considerando as grandezas escritas em unidades atômicas, é possível reescrever a equação de Schrödinger da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N w(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.21)$$

Onde o termo $w(\mathbf{r}_i)$ representa o potencial externo aos elétrons e $\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ é o termo de repulsão entre os elétrons.

A relação entre o potencial externo e a densidade pode ser representado por uma aplicação matemática:

$$w(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Isto é,

$$A : w(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

A DFT mostra que essa aplicação é inversível, ou seja, é possível obter o potencial externo a através da densidade eletrônica.

$$A^{-1} : \rho(\mathbf{r}) \Rightarrow w(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow w(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

Assim, $\rho(\mathbf{r})$ determina a Função de Onda do sistema e, conseqüentemente, suas propriedades.

As conseqüências dessa aplicação resultaram em dois teoremas provados por Hohenberg e Kohn e que forneceram as bases teóricas para o desenvolvimento da DFT em 1964. (HOHENBERG; KOHN, 1964)

Lema 2.1. *O valor esperado do operador que representa o potencial externo \hat{W} é dado por:*

$$\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle = \int w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

Demonstração. Em um sistema de N elétrons, cuja função de onda é dada por $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, onde a parte de spin é ignorada, o valor esperado do operador Potencial Externo é dado por:

$$\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle = - \sum_i^N \sum_I^{N_n} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.27)$$

Expandindo o somatório sobre os termos de índice i .

$$\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle = - \sum_I^{N_n} \int \left[\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \right. \\ \left. + \dots + \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_N - \mathbf{R}_I|} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \right] \quad (2.28)$$

Para cada um dos N termos expandidos, é possível separar os termos de interação coulombiana dos demais.

$$\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle = - \sum_I^{N_n} \left[\int \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \, d\mathbf{r}_1 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \, d\mathbf{r}_2 \, d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \right. \\ \left. + \dots + \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_N - \mathbf{R}_I|} \, d\mathbf{r}_N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N-1} \right] \quad (2.29)$$

Para cada termo da equação (2.29), a segunda integral é a definição da densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r})$, expressão (2.20).

$$E_w = \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle = - \frac{1}{N} \sum_I^{N_n} \left[\int \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \rho(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 + \dots + \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_N - \mathbf{R}_I|} \rho(\mathbf{r}_N) \, d\mathbf{r}_N \right] \quad (2.30)$$

Uma vez que, cada integral na equação (2.30) é independente, é possível trocar a variável de integração por um índice mudo, de modo que o valor esperado do operador Potencial Externo pode ser escrito de forma compacta. (TOFFOLI, 2012c)

$$E_w = - \sum_I^{N_n} \int \rho(\mathbf{r}) \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \, d\mathbf{r} = \int w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

□

Teorema 2.1. *Em um sistema de N partículas interagindo em um potencial externo $w(\mathbf{r})$, a densidade eletrônica é unicamente determinada. Em outras palavras, o potencial externo é um funcional único da densidade, a menos de uma constante arbitrária. (BURKE, 2007)*

Demonstração (Caso não degenerado). Supondo que existem dois potenciais externos $w_1(\mathbf{r})$ e $w_2(\mathbf{r})$ que possuam mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para o estado fundamental e que $w_1(\mathbf{r}) - w_2(\mathbf{r}) \neq \text{cte}$. Dessa forma, os potenciais $w_1(\mathbf{r})$ e $w_2(\mathbf{r})$ pertencem a hamiltonianas diferentes $\hat{H}_1(\mathbf{r})$ e $\hat{H}_2(\mathbf{r})$, determinando as funções de onda $\Psi_1(\mathbf{r})$ e $\Psi_2(\mathbf{r})$ e as energias E_1 e E_2 .

Sabendo que a energia total é dada pelo valor esperado da Hamiltoniana e denominando por \hat{W} , \hat{T} e \hat{V} os respectivos operadores Potencial Externo, Energia Cinética e Repulsão entre os elétrons, tem-se que a energia do sistema é dada por:

$$E_w = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{W} + \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle = \int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.32)$$

Em particular, as energias totais E_1 e E_2 devido aos potenciais externos $w_1(\mathbf{r})$ e $w_2(\mathbf{r})$ são dadas por:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \int w_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_1 \rangle \quad (2.33)$$

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = \int w_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_2 \rangle \quad (2.34)$$

Por sua vez, E_1 é a energia do Estado Fundamental e corresponde ao menor valor esperado de \hat{H}_1 .

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \int w_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_2 \rangle \quad (2.35)$$

Reescrevendo o primeiro termo da expressão acima como:

$$\int w_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \int [w_1(\mathbf{r}) - w_2(\mathbf{r}) + w_2(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

Obtém-se a seguinte expressão:

$$E_1 < \int [w_1(\mathbf{r}) - w_2(\mathbf{r})] \, d^3r + E_2 \quad (2.37)$$

De modo análogo, para a energia do Estado Fundamental E_2 obtém-se:

$$E_2 < \int [w_2(\mathbf{r}) - w_1(\mathbf{r})] \, d^3r + E_1 \quad (2.38)$$

Somando as expressões (2.37) e (2.38), chega-se ao absurdo matemático:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2.39)$$

Portanto, o potencial externo é um funcional unicamente determinado pela densidade a menos de uma constante. \square

Teorema 2.2. *Um funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser definido em termos da densidade, ou seja esse funcional é o mesmo para todos os problemas de estrutura eletrônica. A energia do Estado Fundamental correspondente ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$ é obtido a partir da densidade exata do Estado Fundamental ρ_0 . (BURKE, 2007)*

Demonstração. Uma consequência imediata do Teorema 2.1, é o fato de que a hamiltoniana e função de onda é um funcional da densidade, de modo que a energia do sistema total $E[\rho(\mathbf{r})]$, equação (2.32), pode ser reescrita como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + \int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \equiv F[\rho(\mathbf{r})] + \int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

Onde $F[\rho(\mathbf{r})]$ representa um funcional universal, pois a energia cinética e o potencial interno dos elétrons é o mesmo para todos os sistemas e independe do potencial externo. (BURKE, 2007)

A prova da segunda parte do Teorema parte do fato de que tanto o potencial externo, quanto a função de onda são funcionais únicos da densidade eletrônica, de modo que a Função de Onda do Estado Fundamental fornece o menor valor possível da energia. Assim, considerando um potencial externo $w(\mathbf{r})$, suponha que a densidade exata do Estado Fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ não corresponda à Energia do Estado Fundamental e que exista outra densidade $\rho'(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$ que produza:

$$E[\rho'(\mathbf{r})] < E[\rho_0(\mathbf{r})] \Rightarrow \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.41)$$

No entanto, a Função de Onda $\Psi(\mathbf{r})$ corresponde à Função de Onda do Estado Fundamental e produz o menor valor esperado possível, de modo que a desigualdade acima é inconsistente. Portanto, $E[\rho_0(\mathbf{r})]$ atinge o mínimo quando $\rho_0(\mathbf{r})$ for a densidade eletrônica do Estado Fundamental. \square

De acordo com o Teorema 2.2, a Energia do Estado Fundamental de um sistema com N elétrons pode ser obtida quando o funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ atinge um mínimo global e obedece ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Portanto, o funcional de energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ satisfaz a um Princípio Variacional, onde δ significa a derivada funcional e λ é um multiplicador de Lagrange.

$$\frac{\delta[E[\rho(\mathbf{r})] - \lambda(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N)]}{\delta\rho} = 0 \quad (2.42)$$

Observação: Por definição, um funcional $F[f(x)] : f(x) \rightarrow y$ mapeia uma função em um número, de modo que a derivada funcional é definida por:

$$F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] = \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)} \delta f(x) \quad (2.43)$$

Em termos do funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$, o funcional da energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ é indicado na Equação (2.40) Calculando a derivada funcional descrita na expressão (2.42).

$$\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} + w(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (2.44)$$

Logo, a densidade exata é aquela na qual a derivada funcional de $F[\rho(\mathbf{r})]$ é igual ao negativo do potencial externo a menos de uma constante. No entanto, a forma exata para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ é desconhecida, de modo que $F[\rho(\mathbf{r})]$ é determinado de forma aproximada. Isto posto, é razoável supor que a densidade eletrônica num ponto \mathbf{r} equivale a $\rho(\mathbf{r})$ e em outro ponto \mathbf{r}' equivale a $\rho(\mathbf{r}')$, de modo que a energia de interação entre duas densidades eletrônicas é dada pela interação coulombiana.

$$V[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.45)$$

Assim, o funcional universal pode ser escrito como $F[\rho(\mathbf{r})] = V[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})]$, onde $V[\rho(\mathbf{r})]$ é dado pela expressão (2.45) e o termo cinético $T[\rho(\mathbf{r})]$ incorpora tanto a contribuição da Energia Cinética, quanto os termos de interação não considerados na expressão (2.45). Aplicando a derivada funcional sobre a expressão (2.45), obtém-se o denominado *Potencial de Hartree*.

$$\frac{\delta V[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = V_H(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

Desse modo, o desafio para resolver a Equação (2.44) se torna encontrar o funcional $T[\rho(\mathbf{r})]$.

$$\frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (2.47)$$

As principais aproximações para o termo $T[\rho(\mathbf{r})]$ são: *Aproximação de Thomas-Fermi* e *Aproximação de Von-Weizsäcker*. A primeira consiste em uma aproximação local semiclássica para a energia cinética de um gás homogêneo de elétrons não interagente em função da densidade $\rho(\mathbf{r})$. Em contrapartida, a aproximação de Von-Weizsäcker propõe uma correção no modelo de Thomas-Fermi incluindo o termo do gradiente da densidade, a fim de tratar o caso de densidades inhomogêneas. No entanto, ambas aproximações falham ao descrever as camadas eletrônicas dos átomos e estruturas de moléculas e sólidos. Nesse sentido, as *Equações de Kohn-Sham* ganham destaque especial, uma vez que a aproximação mais simples (LDA) fornece resultados mais precisos que as aproximações conhecidas para $T[\rho(\mathbf{r})]$. (PEDROZA, 2016)

2.2.1 Aproximações para $T[\rho]$

2.2.1.1 Aproximação de Thomas-Fermi

A aproximação de Thomas-Fermi foi proposta independentemente em 1927 por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi e consiste em uma aproximação local semiclássica para a

energia cinética de um gás homogêneo de elétrons não interagente em função da densidade $\rho(\mathbf{r})$. (GAVRILENKO, 2016)

Desse modo, partindo da equação (2.47) que fornece a densidade eletrônica que minimiza a energia do estado fundamental, expressão (2.40), então o termo de energia cinética pode ser aproximado por:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_k[\rho](\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_k^0(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

Onde o termo $\epsilon_k[\rho](\mathbf{r})$ representa a densidade de energia cinética no ponto \mathbf{r} e depende da densidade eletrônica em todo o espaço, enquanto que o termo $\epsilon_k^0(\rho(\mathbf{r}))$ corresponde à densidade de energia cinética de um gás de elétrons não interagente, que depende somente da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} .

$$t = \frac{T}{V} = \frac{1}{V} \int \frac{p^2}{2m} dN = \frac{1}{V} \int_0^{p_F} \frac{V}{2m} \frac{p^4}{\hbar^3 \pi^2} dp = \frac{p_F^5}{10m\hbar^3 \pi^2} \quad (2.49)$$

$$t = \frac{1}{10m\hbar^3 \pi^2} \cdot [3\pi^2 \hbar^3 \rho]^{5/3} = \underbrace{\frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3}}_{C_K} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (2.50)$$

A aproximação de Thomas-Fermi foi um modelo pioneiro em descrever a energia de interação no sistema de muitos elétrons em termos de uma aproximação do termo desconhecido. Por outro lado, esse modelo é incapaz de descrever as camadas eletrônicas dos átomos e conseqüentemente falha ao descrever moléculas e sólidos. Apesar das deficiências em representar sistemas reais, a engenhosidade do modelo de Thomas-Fermi reside no fato desse modelo ter considerado os elétrons movendo em um potencial externo $w(\mathbf{r})$, além de mostrar a relação entre a densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) e esse potencial, o que inspirou Walter Kohn em seus trabalhos. (POSTNIKOV, 2007b)

2.3 Equações de Kohn-Sham

Através das aproximações para o funcional de *Energia Cinética* $T[\rho(\mathbf{r})]$, o problema de resolver a Equação de Schrödinger de um sistema de N elétrons, se reduz a encontrar um funcional que descreva as interações cinéticas do sistema. Apesar da engenhosidade e simplicidade, as aproximações para o termo $T[\rho(\mathbf{r})]$ não apresentam bons resultados, pois, de modo geral, a contribuição desse termo é da ordem de grandeza da *Energia Total*, logo uma descrição incorreta desse termo implica erros na energia total e na densidade eletrônica. (BURKE, 2007)

De acordo com o Teorema 2.2, existe um *Funcional Universal* $F[\rho(\mathbf{r})]$ válido para todo sistema coulombiano. Assim, a abordagem proposta por W. Kohn e L. J. Sham

(KOHN; SHAM, 1965), descreve o funcional universal da seguinte forma:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.51)$$

De modo que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ corresponde a:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

Onde, φ_i não corresponde, necessariamente, à função de onda de uma partícula, mas sim a qualquer função ou conjunto de funções capazes de representar a densidade eletrônica de forma satisfatória.

O termo $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética de um sistema de N elétrons sem interação e que possuam a mesma densidade eletrônica. Esse sistema hipotético ocorre quando $\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv 0$, de modo que a função de onda do estado fundamental é dada pelo determinante de Slater. Portanto o sistema é descrito por:

$$T_0[\Psi_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.53)$$

Por outro lado, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é denominado *Energia de Troca e Correlação* e fornece as correções entre o funcional real da Energia Cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ e o funcional de um sistema de elétrons não interagentes $T_0[\rho(\mathbf{r})]$, bem como provém as correções entre o funcional que descreve a repulsão entre os elétrons e o *Potencial de Hartree*. (PEDROZA, 2016)

Portanto, utilizando o funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$ dado pela expressão (2.51), a energia total dada pela equação (2.40) corresponde a:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.54)$$

Aplicando o *Princípio Variacional* é possível determinar qual conjunto de funções φ_i , sujeito ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N$ e que minimiza a energia total:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.55)$$

Desse modo, a derivada funcional aplicada ao termo $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ descrito na equação (2.53) resulta em:

$$\frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

Considerando-se a derivada funcional da densidade, obtém-se:

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

Logo, para o termo de interação coulombiana, a derivada funcional resulta em:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} \left[\frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right] = \underbrace{\left[\int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right]}_{V_H} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = V_H\varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.58)$$

O termo V_H da equação acima corresponde ao *Potencial de Hartree*. Por fim, a minimização aplicada ao termo de *Energia de Troca e Correlação* resulta em:

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = \int \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r}')} \underbrace{\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\varphi_\alpha^*(\mathbf{r})}}_{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\varphi_\alpha(\mathbf{r})} = \underbrace{\left[\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right]}_{v_{xc}} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = v_{xc}\varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.59)$$

Onde v_{xc} é o *potencial de troca e correlação*. Assim, somando as expressões acima, a equação (2.55) resulta em:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc} \right] \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

A equação (2.52) junto com a equação (2.60) são denominadas *Equações de Kohn-Sham*. (POSTNIKOV, 2007c)

As equações de Kohn-Sham permitem resolver o problema pelo método de auto consistência, além de simplificar o problema de determinar uma função que depende de 3N variáveis para o caso de encontrar N funções que depende de três variáveis. As equações de Kohn-Sham são exatas e unicamente definidas para cada sistema físico (BURKE, 2007). No entanto, a forma exata para o termo de troca e correlação não é conhecida, de modo que esse termo é determinado por meio de aproximações locais, não locais ou combinação de ambas. (FAZZIO; VIANNA; CANUTO, 2004)

2.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A *Aproximação da Densidade Local* foi a primeira aproximação proposta para o termo de Troca e Correlação, sugerida ainda em 1965 por W. Kohn e L. J. Sham (KOHN; SHAM, 1965).

Na aproximação LDA, considera-se que em cada ponto \mathbf{r} a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ corresponde à densidade eletrônica de um *gás homogêneo* de elétrons interagindo via repulsão coulombiana. No entanto, esse sistema apenas com elétrons é um sistema instável, sendo necessário, portanto, um "background" de cargas positivas inertes. Essa configuração é conhecida como *Jellium* (PEDROZA, 2016)

Dessa maneira, no âmbito da aproximação LDA um sistema real não homogêneo é visto como a soma de regiões homogêneas que se comportam como um gás uniforme de elétrons e que possui energia de troca e correlação dada por $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$. Assim, a energia

de troca-correlação total é obtida integrando-se sobre todo o espaço desse sistema não homogêneo.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} \quad (2.61)$$

Aplicando a equação (2.59) sobre o termo obtido acima para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, obtém-se o seguinte resultado:

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^h}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.62)$$

A fim de simplificar os cálculos numéricos, a energia de troca e correlação do gás de elétrons ε_{xc}^h pode ser separada em duas expressões: um termo de *Troca* ε_x^h e outro termo de *Correlação* ε_c^h , tal que:

$$\varepsilon_{xc}^h = \varepsilon_x^h + \varepsilon_c^h \quad (2.63)$$

O termo de troca ε_x^h trata-se da energia de troca de um gás homogêneo de elétrons e é dado analiticamente pela expressão abaixo. (Demonstração pode ser encontrada em (FAZZIO; VIANNA; CANUTO, 2004, Apêndice I)

$$\varepsilon_x^h(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (2.64)$$

Onde r_s é denominado *Raio de Wigner* e corresponde a $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$.

Entretanto, o termo de correlação ε_c^h é obtido por meio de simulações de Monte Carlo obtido por Alder e Ceperley (CEPERLEY; ALDER, 1980). Eles obtiveram a Energia de Correlação por elétron para um conjunto de densidades. Dentre as parametrizações existentes para os resultados obtidos por eles, vale ressaltar duas:

1. Perdew-Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981)

$$\varepsilon_c^h(r_s) = -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s \quad (2.65)$$

2. Grupo de Lund (ALMBLADH; EKENBERG; PEDROZA, 1983)

$$\varepsilon_c^h(r_s) = \alpha_1 f(\alpha_2 r_s) + \beta_1 f(\beta_2 r_s) \quad (2.66)$$

onde,

$$f(z) = (1 - z^2) \ln \left(1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3}$$

com $\alpha_1 = -0,006716$; $\alpha_2 = 2,5219$; $\beta_1 = -0,007805$ e $\beta_2 = 25,0900$.

A aproximação LDA é válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, ou seja, cada região do sistema comporta-se como o gás uniforme de elétrons. Em contrapartida, quando aplica-se o funcional LDA à sistemas

reais que não se comportam como um gás homogêneo, acontece uma superestimação da energia de correlação. Por esse motivo, por muitos anos a LDA foi largamente usada para cálculos de estrutura eletrônica em sólidos, e foi pouco usada na química quântica. A fim de melhorar os resultados obtidos via LDA, é necessário considerar as taxas de variações da densidade por meio de correções não locais, mensuradas através do *gradiente*. (MORGON; CUSTODIO, 1995)

2.3.2 Aproximações Não Locais

As *Aproximações Não Locais* emergiram com o intuito de acrescentar correções não locais à aproximação LDA, considerando-se a não homogeneidade da densidade eletrônica. A primeira aproximação que surgiu nesse âmbito foi a *Aproximação da Expansão do Gradiente* (GEA) sugerida por W. Kohn e L. J. Sham, que inclui correções da forma $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, $|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, etc., à aproximação LDA. Na prática, todavia, as correções fornecidas pelos termos de gradiente de ordem mais baixa não melhorou a aproximação LDA e os termos de ordem superiores são calculados dificilmente (KOHN; SHAM, 1965).

Nessa perspectiva, a *Aproximação do Gradiente Generalizado* representou um grande avanço ao fornecer resultados satisfatórios ao utilizar expressões mais gerais envolvendo a densidade $\rho(\mathbf{r})$ e o gradiente da densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto \mathbf{r} . (CAPELLE, 2006)

2.3.2.1 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A *Aproximação do Gradiente Generalizado* (GGA) constitui uma aproximação *semi-local*, tal que o funcional de Troca e Correlação possui a forma geral dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|)\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.67)$$

A *Aproximação do Gradiente Generalizado* representa uma classe de aproximações, de modo que diferentes escolhas para a densidade de energia $\varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|)$ geram diferentes GGAs, ao contrário da LDA, onde a energia $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ é unicamente determinada. A aproximação para a energia de troca e correlação $\varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|)$ pode ser obtida por métodos *semi empíricos*, denominadas aproximações *híbridas*, ou obtidas por métodos de *primeiros princípios* (*ab initio*). (CAPELLE, 2006)

Aproximações obtidas via primeiros princípios são obtidas teoricamente por meio de condições exatas ou assintóticas dentro da teoria da Mecânica Quântica, enquanto que aproximações semi empíricas utilizam algumas simplificações baseadas em resultados experimentais e em outros resultados teóricos (PEDROZA, 2016). No âmbito de aproximações *ab-initio* a que se destaca, atualmente, é a aproximação PBE obtida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), enquanto que para aproximações semi empíricas a que se destaca é a BLYP (BECKE, 1988) e (LEE; YANG; PARR, 1988).

Para o caso da aproximação PBE, a o funcional de energia de *troca* é expresso como:

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) F_x^{PBE}(\rho, \nabla \rho) d\mathbf{r} \quad (2.68)$$

Onde $\varepsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r}))$ corresponde à energia de troca por partícula para um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e F_x^{PBE} é denominado *fator de amplificação* (PEDROZA, 2016). O fator de amplificação é uma função analítica conhecida que mensura o quanto o termo de troca difere do termo de troca da aproximação LDA (BURKE, 2007), para a PBE é dado por:

$$F_x^{PBE}(\rho, \nabla \rho) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (2.69)$$

sendo s o gradiente de densidade reduzida dado por:

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} \quad (2.70)$$

Onde $\mu \approx 0,21951$ e κ são constantes não empíricas.

O termo de correlação é dado por:

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{PBE}(\rho, \nabla \rho) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_c^h(\rho(\mathbf{r})) + \beta \tau^2(\mathbf{r}) + \dots] d\mathbf{r} \quad (2.71)$$

sendo $\varepsilon_c^h(\rho(\mathbf{r}))$ a densidade de energia de *Correlação* para um gás homogêneo de elétrons, caso LDA, τ é o gradiente adimensional $\tau = \frac{|\nabla \rho|}{2k_s \rho}$, cuja constante k_s vale $k_s = \frac{4}{\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3}$ e β é uma constante não empírica (PEDROZA, 2016).

Dessa forma, nas expressões do termo de troca e do termo de correlação, equação (2.69) e (2.71) respectivamente, existem três constantes não empíricas (β, μ, κ) que determinam a aproximação GGA-PBE. O método pelo qual os parâmetros μ e β são obtidos influenciam os resultados obtidos pela aproximação GGA-PBE (PEDROZA, 2010).

A constante κ é obtida impondo-se o limite de *Lieb-Oxford*. O limite de Lieb-Oxford impõe uma condição para a construção de funcionais de troca e correlação não empíricos, a saber:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \geq \lambda E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.72)$$

onde $\lambda = \frac{4}{3} \pi^{1/3} C$, de modo que as constantes universais λ e C não são conhecidas e determinadas a partir de aproximações (ODASHIMA; CAPELLE, 2008).

Para a constante κ , o vínculo de Lieb-Oxford impõe:

$$\kappa = \frac{\lambda}{2^{1/3}} - 1 = 0.804 \quad (2.73)$$

Para a constante β , Perdew. et al (PERDEW et al., 2008), em 2008, propusera obtê-la a partir dos dados de energia de superfície de *Jellium*, enquanto o parâmetro μ foi determinado de modo que se obtenha a expansão do gradiente de segunda ordem na energia

de troca. Essas modificações criaram o funcional conhecido como PBEsol (PEDROZA, 2010).

Em comparação com a aproximação LDA, a GGA-PBE e suas variações apresentam melhores resultados para moléculas, melhorando as energias de ligação e de atomização; para estruturas cristalinas, fornece bons resultados para a energia de coesão, bem como descreve de forma satisfatória os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas de metais (PEDROZA, 2016). No entanto, a aproximação GGA-PBE não inclui termos de dispersão, de modo que essa aproximação não descreve de forma satisfatória sistemas que possuam interações de van der Walls.

2.3.2.2 Aproximação de Van-de-Walls

Interações de van-der-Walls são interações intermoleculares fracas que surgem devido à atração entre dipolos induzidos em átomos neutros. Tais interações são dominantes em cristais de gases inertes e em cristais de moléculas orgânicas. As interações de van-der-Walls podem ser devido à forças de dispersão ou interações dipolo-dipolo (KITTEL; MCEUEN; SONS, 2018). O movimento dos elétrons no interior de uma molécula induz um momento de dipolo, de modo que essa polarização induz momentos de dipolo nas moléculas da vizinhança, essa interação intermolecular não local e de longo alcance, é devido à forças de dispersão (HERMANN; DISTASIO; TKATCHENKO, 2017).

No entanto, devido à essas interações não locais e de longo alcance, as aproximações GGA-PBE e variações não são capazes de fornecer resultados satisfatórios para sistemas que apresentam interações de van-der-Walls. Assim, um dos funcionais propostos para lidar com forças de dispersão é o funcional vdw-DF1, sugerido em 2004 por Dion et. al (DION et al., 2004). O funcional vdw-DF1 possui a seguinte forma:

$$E_{xc}^{vdw-DF1}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.74)$$

O termo de troca $E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]$ é dado pela aproximação rev-PBE (ZHANG; YANG, 1998) e $E_c^{nl}[\rho(\mathbf{r})]$ é um termo de correlação não local dado por:

$$E_c^{nl}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.75)$$

onde ϕ é uma função geral que depende de $\mathbf{r} - \mathbf{r}' q_0$ e das densidades ρ em uma vizinhança de \mathbf{r} e \mathbf{r}' (DION et al., 2004).

Em 2010 foi proposto o funcional vdw-DF2 por Langreth et al (LEE et al., 2010), no qual sugere que o termo de troca $E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]$ seja dado pela aproximação PW86 (PERDEW; YUE, 1986) em vez de rev-PBE (ZHANG; YANG, 1998) na equação (2.74).

A despeito de forças de dispersão serem predominantes em sistemas moleculares, estudos recentes mostram que as aproximações vdw-DF1, vdw-DF2 e variações apresentam bons resultados para cálculos de estado sólido. Uma das razões é o fato de que

em materiais de estado sólido, as densidades eletrônicas do caroço possuem polarização, de modo que aproximações não locais do termo de correlação fornecem bons resultados (KLIMES; BOWLER; MICHAELIDES, 2011).

3 Conjuntos de Bases

O método de Auto Consistência aplicado à Hartree-Fock e à Teoria do Funcional da Densidade requer uma Função de Onda teste Ψ_t . De acordo com o Postulado 3 essa função de onda desconhecida pode ser descrita como uma combinação linear antissimétrica dos orbitais de um elétron φ_i . Desse modo, é possível expandir os orbitais atômicos de uma função de onda desconhecida em termos de um *conjunto de bases* conhecido.

Dessa maneira, na Seção 3.1 será apresentado os principais conceitos que garantem a validade e a convergência dessa expansão e nas Seções 3.2 e 3.3 serão abordados as principais bases de átomo centrada utilizados nos cálculos de DFT.

3.1 Bases

De acordo com os postulados da Mecânica Quântica, a função de onda Ψ que descreve um sistema quântico pertence ao espaço de Hilbert. Assim, para expandir a função de onda teste Ψ_t em termos de um conjunto de bases conhecidas, é necessário que esse conjunto de funções seja *completo* e *ortonormal*. Além disso, a convergência da expansão de Ψ_t é assegurada a menos que, esse conjunto seja *fechado*.

Definição 3.1 (Sequência de Cauchy). *Uma sequência $\{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ é dita de Cauchy se dado $\epsilon > 0$, existe $n_0 \in \mathbb{N}$ tal que para todo $m, n > n_0$ tem-se $|a_n - a_m| < \epsilon$.*

Definição 3.2 (Espaço de Hilbert). *O Espaço de Hilbert é um Espaço Vetorial normado munido de produto interno, no qual toda Sequência de Cauchy converge.*

Nesse sentido, um conjunto de funções ortonormais $\{f_i(x)\}$ é dito *completo*, se toda função $g(x)$ no espaço de Hilbert pode ser expressa como combinação linear de $f_i(x)$.

Definição 3.3 (Conjunto Completo Ortonormal). *Seja $g(x)$ uma função no Espaço de Hilbert e $\{f_i(x)\}$ um conjunto ortonormal de funções. Se a sequência de somas parciais $g_n(x) \equiv \sum_{i=1}^n a_i f_i(x)$ converge na média para $g(x)$, então $\{f_i(x)\}$ é um conjunto completo ortonormal.*

$$g(x) \doteq \sum_{i=1}^{\infty} a_i f_i(x) \quad (3.1)$$

Definição 3.4 (Conjunto Fechado Ortonormal). *Um conjunto de funções ortonormais $\{f_i(x)\}$ é fechado se, a única função ortonormal a toda função de tal conjunto é a função identicamente nula, nesse caso $\{f_i(x)\}$ é uma base para o Espaço de Hilbert.*

Teorema 3.1. *Um conjunto de funções ortonormais no Espaço de Hilbert é completo se e somente se, esse conjunto é fechado.*

Demonstração. A prova do Teorema 3.1 pode ser encontrada em (BYRON; FULLER, 1992, Cap. 5, p. 222) \square

Considerando que a função de Onda Ψ é descrita no Espaço de Hilbert, então pode ser expandida numa base completa. No entanto, para os cálculos computacionais, escolhe-se um conjunto de bases limitado, uma vez que quanto maior maior o número de bases, maior o custo computacional.

Assim, considerando a equação de Kohn-Sham dada por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}) \quad (3.2)$$

O termo entre parênteses é denominada *Hamiltoniana das equações de Kohn-Sham*. A equação acima é aplicada de modo semelhante para o formalismo de Hartree-Fock, onde o potencial de *Troca e Correlação* v_{xc} é trocado pelo potencial de *Troca* v_x (POSTNIKOV, 2007b).

Expandindo o orbital $\varphi_i(\mathbf{x})$ sobre um conjunto de bases χ de tamanho Q suficientemente maior que o número de estados ocupados N .

$$\varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_{p=1}^Q C_{ip} \chi_p(\mathbf{x}) \quad (3.3)$$

Reescrevendo a equação (3.2) em termos de um operador Hamiltoniano \mathcal{H} e multiplicando-se pela base conjugada χ^* , tem-se:

$$\sum_p C_{ip} \left[\int \chi_q^*(\mathbf{x}) \mathcal{H} \chi_p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \varepsilon_i \int \chi_q^*(\mathbf{x}) \chi_p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right] = 0 \quad (3.4)$$

A equação acima é um sistema de equações algébricas. A matriz dos elementos da base S_{qp} precisa ser calculada uma única vez e é definida como:

$$S_{qp} \equiv \int \chi_q^*(\mathbf{x}) \chi_p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.5)$$

A matriz de elementos do operador Hamiltoniano corresponde a:

$$H_{qp} \equiv \int \chi_q^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \chi_p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.6)$$

E depende dos coeficiente desconhecidos C_{ip} através de ρ e v_{xc} . Por outro lado, a dependência dos coeficientes por meio do ρ pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_{pq} \underbrace{\left[\sum_{i=1}^N C_{iq}^* C_{ip} \right]}_{\equiv D_{pq}} \chi_q^*(\mathbf{x}) \chi_p(\mathbf{x}) \quad (3.7)$$

Portanto, a dependência da matriz H_{qp} dos coeficientes C_{iq} é determinada pela *Matriz Densidade* D_{pq} , de modo que é possível aplicar o análogo do método de auto consistência para a matriz densidade. Dessa forma, fixando-se um conjunto de coeficientes testes na matriz densidade, constrói-se a matriz do operador Hamiltoniano, equação (3.6), de maneira que a equação (3.4) resulta em um sistema de equações lineares resolvida por diagonalização. O processo se repete até a matriz densidade convergir de acordo com o critério de auto consistência descrito abaixo e ilustrado pela figura 3.

$$C^{next} = \beta C^{new} + (1 - \beta)C^{old} \quad \beta < 1 \quad (3.8)$$

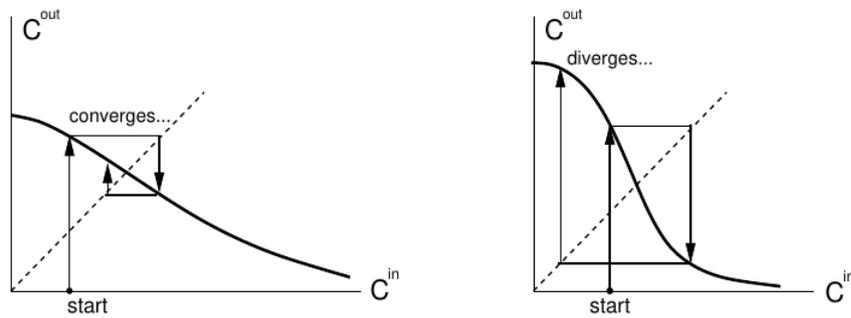


Figura 3 – Esquema ilustrativo do método de auto consistência usado para a matriz densidade. O esquema mostra a dependência entre a solução de saída (C^{out}) e a solução de entrada (C^{in}). A reta tracejada representa a condição de auto consistência. Fonte: (POSTNIKOV, 2007a)

Quando o sistema apresenta condições de contorno periódicas tais como sólidos, utiliza-se uma base que não depende das posições atômicas como a base "*Ondas Planas*". De modo geral, a expansão em Ondas Planas pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp [iG_i \cdot \mathbf{r}] \quad (3.9)$$

Por outro lado, ao realizar a expansão do orbital sobre um conjunto de funções de bases conhecidas, é possível realizar essa expansão de modo que essa base seja centrada em algum ponto do espaço. Para sistemas não periódicos, como moléculas, utiliza-se normalmente as bases centrada no núcleo denominada "*Átomo-Centrada*". As principais bases de átomo centrada são as bases *Orbital do Tipo Slater* e *Orbital do Tipo Gaussiana*. (POSTNIKOV, 2007a)

3.2 Orbital do Tipo Slater (STO)

O conjunto de bases de átomo-centrada denominada *Orbital do Tipo Slater* foi introduzida em 1930 pelo físico John C. Slater (SLATER, 1930) e baseia-se na função de

onda do átomo de hidrogênio, tendo sua forma dada por:

$$\chi_{STO}(\mathbf{r}) = Nr^{n-1}e^{\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.10)$$

Onde r é a distância dos elétrons ao núcleo atômico, n representa o número quântico principal, ζ é um parâmetro ajustável que representa a carga nuclear efetiva e N é um fator de normalização. As bases do tipo STO formam um base de solução completa.

Uma característica dessa base é que ela não permite a estrutura de nós assim como a solução do átomo de hidrogênio. Para permitir a estrutura de nós através dessa base é necessário uma combinação de várias bases STO. Nesse sentido, surge o conceito de *Base Mínima*, ou seja a representação mais simples possível de um orbital atômico, como pode ser observado na Tabela . A base mínima contém uma função de base para cada orbital ocupado. Por outro lado, variando-se os valores do parâmetro ζ é possível expandir a base mínima, de modo que essa nova base é denominada "Duplo-Zeta", "Triplo-Zeta", etc.

| | Base Mínima | Duplo-Zeta |
|---------|-----------------|---------------------------|
| H, He | 1s | 1s, 1s' |
| Li → Ne | 1s, 2s, 2p | 1s, 1s', 2s, 2s', 2p, 2p' |
| Na → Ar | 1s, ..., 3p, 3d | 1s, 1s', ..., 3d, 3d' |
| K → Kr | 1s, ..., 4s, 4p | 1s, 1s', ..., 4p, 4p' |
| Rb → Xe | 1s, ..., 5s, 5p | 1s, 1s', ..., 5p, 5p' |

Tabela 1 – Tabela mostrando os orbitais dos elementos da tabela periódica em termos da Base Mínima e da Base Duplo-Zeta. Fonte: (POSTNIKOV, 2007a)

A base STO converge rapidamente para o resultado quando aumenta-se o número de bases. No entanto, as integrais que envolvem a base STO são difíceis de resolver.

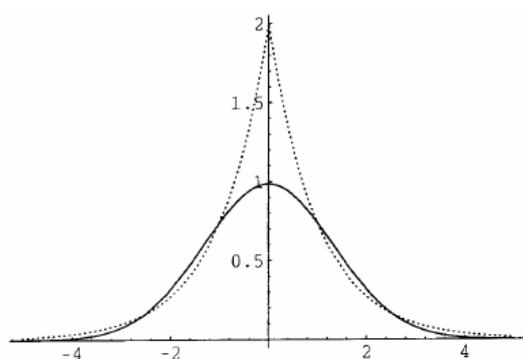
3.3 Orbital do Tipo Gaussiana (GTO)

A conjunto de bases denominada *Orbital do Tipo Gaussiana* foi proposta em 1950 por Boys (BOYS; EGERTON, 1950), sendo representada por:

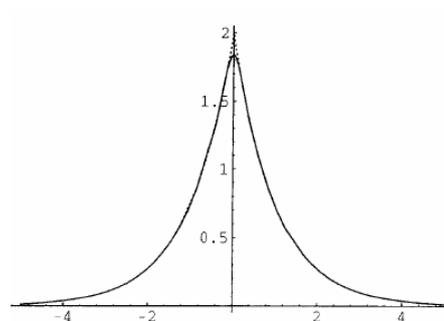
$$\chi_{GTO} = Nr^{2(n-1)}e^{-\zeta r^2}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.11)$$

A base do tipo Gaussiana se destaca pela possibilidade de calcular as integrais analiticamente. A base GTO impõe uma restrição sobre as bases usadas, de modo que somente as funções de onda que obedecem a $l = n - 1$ são usadas, ou seja, 1s, 2p, 3d, ..., mas não 2s, 3p, ... O conjunto de bases STO possui uma convergência melhor que o conjunto de bases GTO, uma vez que a GTO não representa de forma correta os comportamentos assintóticos da função de onda do um elétron, como pode ser observado na

Figura 4a para o orbital 1s do átomo de hidrogênio. Por outro lado, é possível representar uma STO com uma combinação linear de GTO's, como mostra a Figura 4b no qual aproximou-se o orbital 1s por uma combinação linear de GTO.



(a) Representação usando uma base GTO.
Fonte: (POSTNIKOV, 2007a)



(b) Representação através de uma combinação linear de GTO's.
Fonte: (POSTNIKOV, 2007a).

Figura 4 – Representação do orbital 1s do átomo de hidrogênio (linha pontilhada) através da base GTO (linha contínua).

4 Pseudopotenciais

Devido à complexidade e ao custo computacional em um cálculo de muitos elétrons, é necessário utilizar aproximações que permitem modelar tais sistemas. Nesse sentido, o *Método de Pseudopotencial* constitui uma importante ferramenta na otimização do custo computacional, uma vez que, substitui os efeitos dos elétrons do caroço por um potencial efetivo. Assim, nesse capítulo será apresentado os principais requisitos de um pseudopotencial.

O *Método de Pseudopotencial* consiste em substituir os efeitos devido aos elétrons do caroço por um potencial efetivo, de modo a tratar somente os elétrons de valência. Os elétrons do caroço são aqueles mais próximos ao núcleo que não participam das ligações químicas. Assim, as propriedades químicas e físicas importantes em moléculas e materiais são determinadas pelos elétrons de valência (OLIVEIRA, 1997). Nesse sentido, os estados dos elétrons do caroço são considerados como *inertes*, de modo que através de um cálculo *atômico* com todos os elétrons, obtém-se a forma espacial dos elétrons do caroço e considera-se que a função de onda dos elétrons do caroço permanece a mesma tanto para cálculos de moléculas, quanto para sólidos. A vantagem de substituir o potencial do núcleo por um potencial gerado pelo caroço reside no fato de que esse último é mais suave (POSTNIKOV, 2007a)

A ideia de substituir o átomo por um caroço iônico que interage com os elétrons de valência, foi proposta inicialmente por E. Fermi em 1934 (FERMI, 1934). Em 1935, Hellmann sugeriu a expressão abaixo para representar o potencial sentido pelos elétrons de valência do Potássio (HELLMANN, 1935).

$$w(r) = -\frac{1}{r} + \frac{274}{r}e^{-1.16r} \quad (4.1)$$

No entanto, somente em 1959 com as contribuições de Phillips e Kleinman que os pseudopotenciais começaram a ser largamente utilizados (NOGUEIRA; CASTRO; MARQUES, 2008). Com o advento e os avanços da Teoria do Funcional da Densidade, os pseudopotenciais passaram a ser gerados a partir da solução das Equações de Kohn-Sham para o problema atômico envolvendo todos os elétrons. (TOFFOLI, 2012b)

A construção de um pseudopotencial inicia com a escolha apropriada da configuração eletrônica do átomo, denominada *configuração de referência*. Nessa etapa, separa-se na distribuição das camadas eletrônicas os elétrons do caroço e os elétrons de valência, além disso, acrescenta-se estados vazios aos estados dos elétrons de valência, a fim de incluir configurações iônicas. Outro requisito é que, a partir do ponto denominado *Raio de Corte* r_c , a função de onda de valência devido ao pseudopotencial seja igual a função

de onda de valência obtida no cálculo com todos os elétrons (POSTNIKOV, 2007a)

Para encontrar as pseudofunções φ^{PS} geradas a partir do pseudopotencial, considere que as autofunções Ψ da Hamiltoniana \hat{H} é dada pela soma das autofunções do caroço $|\varphi_c\rangle$ e de valência $|\varphi_v\rangle$, tal que:

$$\hat{H} |\psi_c\rangle = \varepsilon_c |\psi_c\rangle \quad (4.2)$$

$$\hat{H} |\psi_v\rangle = \varepsilon_v |\psi_v\rangle \quad (4.3)$$

Onde, foi utilizada a notação vetorial de Dirac.

Supondo que a autofunção que corresponde ao pseudopotencial tem que ser uma função suave, então ela pode ser escrita em termos dos estados de valência $|\psi_v\rangle$ e em termos da ortogonalização entre as autofunções de valência e as autofunções do caroço, tem-se:

$$|\varphi_v^{PS}\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \quad (4.4)$$

Onde,

$$\alpha_{cv} = \langle \psi_c | \varphi_v^{PS} \rangle \quad (4.5)$$

Multiplicando por uma autofunção do caroço $|\psi_{c'}\rangle$ e integrando obtém-se os coeficientes α_{cv} :

$$\langle \psi_{c'} | \varphi_v^{PS} \rangle = \underbrace{\langle \psi_{c'} | \psi_v \rangle}_{=0} + \sum_c \alpha_{cv} \underbrace{\langle \psi_{c'} | \psi_c \rangle}_{=\delta_{cc'}} \quad (4.6)$$

pois os estados de valência e do caroço pertencem à mesma Hamiltoniana

A Equação de Schrödinger para o a função de onda do pseudopotencial $|\varphi_v^{PS}\rangle$ é dada por:

$$\begin{aligned} \hat{H} |\varphi_v^{PS}\rangle &= \hat{H} |\psi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} \hat{H} |\psi_c\rangle \\ &= \varepsilon_v \left[|\varphi_v^{PS}\rangle - \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \right] + \sum_c \alpha_{cv} \varepsilon_c |\psi_c\rangle \\ &= \varepsilon_v |\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

Como ε_v é também autovalor de $|\varphi_v^{PS}\rangle$, então a equação acima resulta em:

$$\left[\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \right] |\varphi_v^{PS}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{PS}\rangle \quad (4.8)$$

Portanto, a *Pseudo-Função de Onda* $|\varphi_v^{PS}\rangle$ satisfaz a Equação de Schrödinger, cuja hamiltoniana é composta pela Hamiltoniana das Equações de Kohn-Sham, somada a uma pseudo-hamiltoniana dependente da energia. O segundo termo da equação (4.8) pode

ser representado como um potencial repulsivo, pois o pseudopotencial é mais fraco que o potencial real na vizinhança do caroço. Assim reescrevendo a equação (4.8) em termos do *Potencial Repulsivo* \hat{V}_R , obtém-se:

$$\left(\hat{H} + \hat{V}_R\right) \left| \varphi_v^{PS} \right\rangle = \epsilon_v \left| \varphi_v^{PS} \right\rangle \quad (4.9)$$

Como resultado, a pseudo função de onda $\left| \varphi_v^{PS} \right\rangle$ satisfaz uma equação com um potencial efetivo \hat{V}_R , cujo autovalor é o mesmo da autofunção real de valência $\left| \psi_v \right\rangle$, equação (4.3). (NOGUEIRA; CASTRO; MARQUES, 2008)

A fim de obter pseudopotenciais mais suaves e precisos, em 1979 Hamann, Schlüter and Chiang (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979) sugeriram quatro critérios a serem cumpridos pelo pseudopotencial na configuração de referência, são as condições de *Norma-Conservada* (TOFFOLI, 2012b):

1. Os autovalores correspondentes às pseudofunções $\left| \psi_{nl}^{PS} \right\rangle$ tem que ser iguais aos autovalores da autofunções com todos os elétrons $\left| \psi_{nl}^{AE} \right\rangle$ para a configuração de referência.

$$\hat{H} \left| \psi_{nl}^{AE} \right\rangle = \epsilon_{nl} \left| \psi_{nl}^{AE} \right\rangle \quad (4.10)$$

$$\left(\hat{H} + \hat{V}_R\right) \left| \psi_{nl}^{PS} \right\rangle = \epsilon_{nl} \left| \psi_{nl}^{PS} \right\rangle \quad (4.11)$$

2. As funções de onda do cálculo com todos os elétrons ψ_{nl}^{AE} tem que ser igual à função de onda gerada pelo pseudopotencial $\psi_{nl}^{PS}(\mathbf{r})$ a partir do ponto correspondente ao raio de corte r_c .

$$\psi_{nl}^{AE}(r) = \psi_{nl}^{PS}(r) \quad , \forall \quad r \geq r_c \quad (4.12)$$

3. A densidade de carga da solução de todos os elétrons e para o pseudopotencial integradas no intervalo de 0 a R devem ser iguais, para todo $R \leq r_c$

$$\int_0^R \left| \psi_{nl}^{AE}(r) \right|^2 r^2 dr = \int_0^R \left| \psi_{nl}^{PS}(r) \right|^2 r^2 dr \quad (4.13)$$

4. A derivada logarítmica e a derivada da energia para ambos os casos tem que ser iguais para todo $R \leq r_c$

$$\left[(r\psi_{nl}^{AE}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{AE}(r) \right]_R = \left[(r\psi_{nl}^{PS}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{PS}(r) \right]_R \quad (4.14)$$

Em suma, a carga contida dentro do raio de corte é a mesma tanto para o pseudopotencial quanto para o cálculo com todos os elétrons (POSTNIKOV, 2007a).

Dentre as famílias de pseudopotenciais existentes, o pseudopotencial proposto por Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) é um método eficiente, além de

apresentar resultados mais suaves. O potencial de Troullier Martins fornece resultados mais precisos para os átomos com estados $2p$ de valência da primeira linha da tabela periódica, bem como para estados de valência d dos metais de transição (POSTNIKOV, 2007a).

Nesse método, a parte radial das pseudo-funções de onda são definidas por:

$$R_l^{PS} = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & , \text{ se } r > r_c \\ r^l e^{p(r)} & , \text{ se } r < r_c \end{cases} \quad (4.15)$$

onde,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (4.16)$$

Os coeficientes de $p(r)$ são ajustados a fim de cumprir as seguintes condições: manter a norma conservada; continuidade das funções de onda e da primeira derivada em $r = r_c$, não apresentar singularidades na origem; bem como obedecer à equação abaixo para os coeficientes (NOGUEIRA; CASTRO; MARQUES, 2008).

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad (4.17)$$

5 Estrutura de Bandas

As propriedades eletrônicas de metais, isolantes e semicondutores são estudadas por meio das Estruturas de Bandas. Desse modo, por meio do *Modelo de Gás de Elétrons Livres* é possível determinar propriedades dos metais, ao passo que a introdução de um potencial periódico implica a existência de *bandas de energia permitidas*, sendo crucial para a compreensão das propriedades dos sólidos.

Desse modo, na Seção 5.1 será introduzido brevemente o Modelo de Elétrons Livres, bem como os conceitos de *Energia de Fermi* e *Densidade de Estados*. Na Seção 5.2 será estudado o efeito de um potencial periódico atuando sobre os elétrons de uma rede cristalina e suas implicações.

5.1 Gás de Elétrons Livres de Fermi

O estudo de materiais com muitos elétrons teve origem no modelo baseado no gás de elétrons livres de Fermi, introduzido brevemente na Seção 2.2.1.1. No âmbito de estruturas cristalinas e suas propriedades, esse modelo foi utilizado por Sommerfeld e Bethe em 1933 para descrever o comportamento dos elétrons em metais, bem como obter o calor específico desses materiais (A.N. et al., 1976).

Nesse modelo, Sommerfeld propôs que os elétrons em um metal podem ser descritos por um gás de elétrons livres, de modo que esse gás fosse formado pelos elétrons de valência de cada átomo. Assim, considera-se apenas a parte cinética do gás de elétrons, de modo que as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e os demais termos potenciais são desprezados; além disso considera-se que os elétrons do caroço estão fortemente ligados ao núcleo, tal que apenas os elétrons de valência contribuem na dinâmica do sistema. Esses elétrons estão confinados em uma caixa de volume V e os níveis de energia são preenchidos de modo que, obedecem ao Princípio de exclusão de Pauli (MARDER, 2010). Dessa forma, a Equação de Schrödinger desse sistema corresponde a:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{2m} \sum_j \nabla_j^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.1)$$

em que as funções de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ são dadas pelo determinante de Slater, uma vez que o sistema obedece ao Princípio de Pauli, e a energia $E = \sum_j E_j$ é dado pela soma das energias de cada elétron. As condições de contorno que descrevem o sistema são periódicas e denominadas *condições de contorno de Born-von Karmann* e impõem que a

função de onda que descreve o sistema seja repetida indefinidamente:

$$\begin{cases} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{y}_N, \mathbf{z}_N) = \Psi(\mathbf{x}_1 + L, \mathbf{y}_1, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{y}_N, \mathbf{z}_N) \\ \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{z}_N, \mathbf{z}_N) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1 + L, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{y}_N, \mathbf{z}_N) \\ \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{z}_N, \mathbf{z}_N) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \mathbf{z}_1 + L, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{y}_N, \mathbf{z}_N) \\ \vdots \end{cases} \quad (5.2)$$

Assim, a solução da função de onda de um elétron é dada por:

$$\varphi_j = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.3)$$

onde o fator $1/\sqrt{V}$ é devido à normalização da função de onda e o vetor de onda \mathbf{k} é definido a partir das condições de contorno periódicas:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (l_x, l_y, l_z) \quad l_x, l_y, l_z \in \mathbb{Z} \quad (5.4)$$

O espaço tridimensional no qual os eixos cartesianos são dados em termos dos vetores de onda k_x, k_y e k_z é denominado *espaço recíproco*. Nesse sistema de coordenadas, os vetores \mathbf{k} permitidos são aqueles cujas componentes sejam múltiplos de $\frac{2\pi}{L}$, de modo que o volume ocupado por cada estado permitido é dado por $V_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$ (MARDER, 2010). Por sua vez, o autovalor E_j é dado por:

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5.5)$$

De modo que o estado fundamental do gás de N elétrons é alcançado quando a temperatura do sistema é dada por $T = 0$ e os níveis de energia são preenchidos sucessivamente observando-se o Princípio de exclusão de Pauli. O último nível de energia preenchido é denominado *Nível de Fermi*, cuja energia é definida como *Energia de Fermi* (E_F). Logo, o volume no espaço recíproco ocupado pelos N elétrons é dado por uma esfera de raio $\mathbf{k}_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}}$ (*Raio de Fermi*). Por sua vez, a superfície que separa os estados ocupados dos estados vazios no espaço k , denomina-se *superfície de Fermi*. Na Figura 5 está ilustrado os estados ocupados no espaço recíproco e um estado excitado.

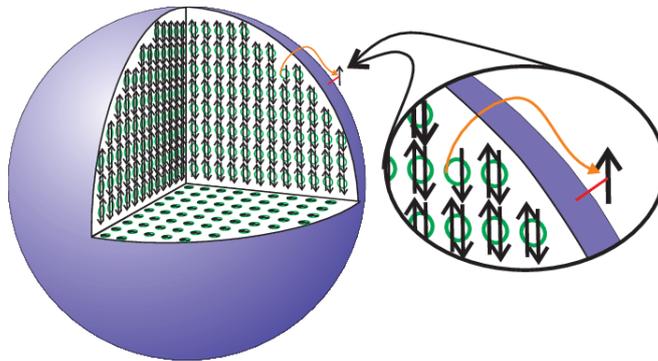


Figura 5 – Ilustração dos estados ocupados no espaço recíproco na superfície de Fermi, considerando um estado excitado. Fonte: (SCHOFIELD, 1999)

Desse modo, pode-se definir a *densidade de estados de energia* $D(E)$, como o número de estados por unidade de energia e por unidade de volume.

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN}{\underbrace{d\mathbf{k}}_{\frac{2V}{(2\pi)^3}}} \frac{d\mathbf{k}}{dE} \quad (5.6)$$

O termo $\frac{dN}{d\mathbf{k}}$ corresponde à quantidade de estados permitidos por unidade de volume no espaço recíproco, o fator 2 é usado para incluir os dois valores possíveis da componente z do spin do elétron. A densidade de energia em um volume qualquer é obtido a partir da diferencial $d\mathbf{k}$:

$$d\mathbf{k} = \int_{S(E)} dS dk_{\perp} \quad (5.7)$$

onde integra-se o elemento de superfície $dS(E)$ ao longo da superfície de energia constante $S(E)$ em relação ao elemento normal dk_{\perp} . Assim, a Equação (5.6) resulta em:

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S(E)} dS \frac{dk_{\perp}}{dE} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (5.8)$$

Tal que, $\nabla_{\mathbf{k}} E$ é a derivada direcional de E na direção \mathbf{k} normal à superfície. A Equação (5.8) é válida para qualquer superfície. Em particular, para o modelo de gás de elétrons livres, a densidade de estados é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dk} &= \frac{\hbar^2 k}{m} \quad \text{e} \quad \int_{S(E)} dS = 4\pi k^2 \Rightarrow \\ D(E) &= \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Desse modo, a quantidade de estados ocupados N à temperatura $T=0$ é dada por:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} \langle n_E \rangle D(E) dE \xrightarrow{T=0} \\ N &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \end{aligned} \quad (5.10)$$

onde $\langle n_F \rangle$ é uma função degrau dada por : $\langle n_F \rangle \rightarrow \begin{cases} 1, E < E_F \\ 0, E > E_F \end{cases}$, quando $T \rightarrow 0$. Por meio da Expressão (5.10), é possível obter a relação entre raio da Esfera de Fermi (k_F) e a quantidade de elétrons por volume (n) é dada por:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (5.11)$$

O modelo do gás de elétrons livres explica satisfatoriamente algumas propriedades dos metais, como o calor específico e o parâmetro *Bulk Modulus*, todavia, falha em explicar a diferença entre materiais metálicos e isolantes, e na obtenção de outras propriedades (ALCACER, 2013). Além disso, esse modelo permitiu introduzir o conceito de densidade de estados e discretização do espaço recíproco (BRUM, 2010). Nesse sentido, a inserção de um potencial periódico no hamiltoniano do sistema implica na existência de bandas permitidas de energia e na consequente definição de um material isolante, condutor e semiconductor.

5.2 Bandas de Energia

As limitações impostas pelo Modelo do Gás de Elétrons Livres em explicar particularidades intrínsecas a diferentes materiais foram qualitativamente resolvidas pelo cientista Felix Bloch em 1928. Em seu trabalho, Bloch demonstrou que a introdução de um potencial devido aos átomos da rede cristalina alterava a solução da função de onda por uma modulação periódica (MARDER, 2010).

Nesse sentido, no modelo proposto por Bloch assume-se que os núcleos que compõem os átomos da rede cristalina atuam como um potencial externo e atrativo $V(\mathbf{r})$ sobre os elétrons de valência. Além disso, considerando a simetria translacional da rede cristalina, esse potencial possui a característica de ser uma função periódica, Equação (5.12). Na Figura 6 está ilustrado um potencial unidimensional periódico de período a .

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{A}) \quad (5.12)$$

Para qualquer translação \mathbf{A}

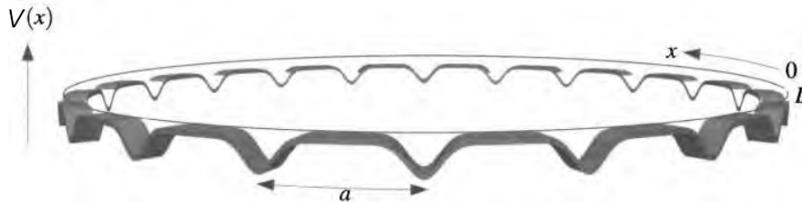


Figura 6 – Ilustração esquemática de um potencial periódico unidimensional de período a em um domínio de comprimento L . Fonte: (MARDER, 2010)

Dessa forma, a equação de Schrödinger de um elétron sujeito ao potencial periódico corresponde a:

$$\hat{H}\Psi = \left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (5.13)$$

De modo que, os elétrons independentes que satisfazem à Equação (5.13) são chamados de elétrons de Bloch, em contraste ao elétrons livres quando $V(\mathbf{r}) = 0$ (BRUM, 2010). A Equação (5.13) pode ser resolvida numericamente e permite obter importantes propriedades físicas de estruturas cristalinas (MARDER, 2010). Além disso por meio do Teorema de Bloch, é possível provar que as únicas soluções admitidas para a Equação (5.13) são soluções de uma onda plana modelada por um função periódica.

Teorema 5.1 (Teorema de Bloch). *As soluções não degeneradas da Equação de Schrödinger (Equação (5.13)) $\Psi = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ e as combinações lineares das soluções degeneradas são autoestados do operador translação \mathbf{A} com autovalores dados por $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}}$ (ALCACER, 2013).*

Ou seja, os autoestados do hamiltoniano, cujo potencial corresponde a um potencial periódico (Equação (5.12)) são dados por uma onda plana multiplicado por uma

função periódica com período igual ao período da rede cristalina.

$$\mathbf{A}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.14)$$

onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é dado por:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}\rangle \equiv \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Demonstração. De acordo com o *Teorema de Stone-Weierstrass*¹ qualquer função periódica e contínua por partes² pode ser expandida em série de Fourier. Considerando o potencial com $V(\mathbf{r})$ com periodicidade dado pelos vetores da rede cristalina $\{\mathbf{a}_i\}_{i=1}^3$, então esse potencial pode ser expandido em ondas planas:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.16)$$

Onde \mathbf{r} é um vetor do espaço real cuja base é dada por $\{\mathbf{a}_i\}_{i=1}^3$ e os vetores de onda \mathbf{G} são os vetores que compõe o espaço recíproco. Consequentemente:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{A}} \quad (5.17)$$

Aplicando a condição de periodicidade da Equação (5.12) e igualando as Equações (5.16) e (5.17), tem-se:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r} + \mathbf{A}) \\ V_{\mathbf{G}_1} e^{i\mathbf{G}_1\cdot\mathbf{r}} + \dots + V_{\mathbf{G}_n} e^{i\mathbf{G}_n\cdot\mathbf{r}} &= V_{\mathbf{G}_1} e^{i\mathbf{G}_1\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}_1\cdot\mathbf{A}} + \dots + V_{\mathbf{G}_n} e^{i\mathbf{G}_n\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}_n\cdot\mathbf{A}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Como a Equação acima tem que ser válida para todo \mathbf{r} , então:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{A}} = 1 \quad (5.19)$$

De modo que $\mathbf{G} \cdot \mathbf{A} = 2\pi m$, onde $m \in \mathbb{Z}$. O vetor \mathbf{G} é formado pelos vetores de base que formam a rede recíproca $\{\mathbf{g}_i\}_{i=1}^3$. A célula primitiva da rede recíproca é denominada *Primeira Zona de Brillouin*.

Considerando que a função de onda é definida no domínio de comprimento L , então a condição de contorno sobre a função de onda $\psi(x)$ é dada pelas condições cíclicas de *Born-von Karmann*(MARDER, 2010):

$$\psi(x + L) = \psi(x) \quad (5.20)$$

¹ *Teorema de Stone-Weierstrass Generalizado:* Se uma função $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ é contínua no domínio $\{a_i \leq x_i \leq b_i\}_{i=1}^n$, então ela pode ser expandida em termos de monômios $x_1^{k_1} x_2^{k_2} \dots x_n^{k_n}$, onde k_i são inteiros não negativos (HASSANI, 2013).

² Uma função contínua por partes em um intervalo finito é uma função que possui um número finito de descontinuidades no seu intervalo de definição.

Então, a função de onda pode ser expandida em série de Fourier pelos argumentos acima citados, de modo que:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.21)$$

onde, os vetores de onda \mathbf{k} representam pontos do espaço recíproco (IBACH; LüTH, 2009). Substituindo as Equações (5.16) e (5.21) na Equação (5.13), tem-se:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} c_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = E \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.22)$$

Reorganizando os termos:

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right] = 0 \quad (5.23)$$

O que implica em:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (5.24)$$

A Equação (5.24) equivale ao hamiltoniano para os elétrons não interagentes na presença de um potencial periódico expresso no espaço recíproco (IBACH; LüTH, 2009). Além disso, tem-se que o potencial acopla o coeficiente $c_{\mathbf{k}}$ com outros coeficientes cujos valores de \mathbf{k} diferem por um vetor da rede recíproca \mathbf{G} , ou seja, $c_{\mathbf{k}}$ acopla-se com $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}, \dots, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_n}$, de modo que para cada \mathbf{k} terá um autovalor E e uma função de onda correspondente, de modo que $E_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k})$ e a respectiva função de onda dada por:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \Rightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \text{onde, } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (5.25)$$

O vetor de onda \mathbf{k} é denominado *Vetor de onda de Bloch* e $\hbar\mathbf{k}$ é o momento do Cristal (MARDER, 2010). Por conseguinte, tem-se que a função de onda $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede cristalina:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}+\mathbf{A}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.26)$$

□

Na Figura 7 está ilustrado uma onda plana, uma função periódica e função de onda dado por uma onda plana modulada por uma função periódica.

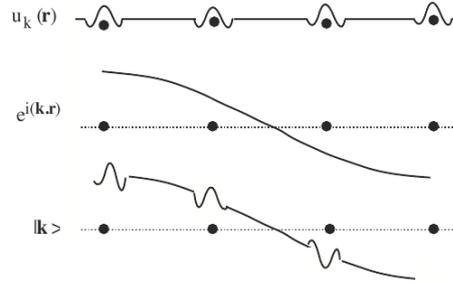


Figura 7 – Representação da função de onda de um elétron dado por uma onda plana modulada por uma função periódica. Fonte: (ALCACER, 2013)

Escrevendo o hamiltoniano para a função periódica $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é possível obter algumas propriedades de um sistema periódico. Assim, considerando a função de onda dada pela Equação (5.15), temos que o hamiltoniano para a função $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ resulta em:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= E(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= E(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\nabla^2 - 2i\mathbf{k} \cdot \nabla + k^2 \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right\} &= E(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Que pode ser escrito como um hamiltoniano efetivo para a parte periódica:

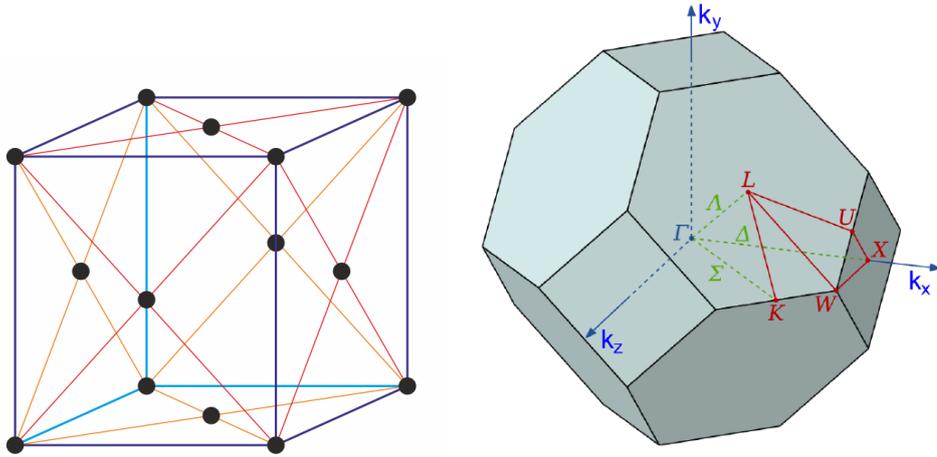
$$\hat{H}_k u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\nabla^2 - 2i\mathbf{k} \cdot \nabla + k^2 \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.28)$$

Assim, devido à periodicidade é suficiente resolver a equação na célula unitária, com a condição de que nas bordas da superfície da célula unitária a função $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ satisfaça às seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) \\ \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \cdot \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= -\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) \cdot \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) \end{aligned} \quad (5.29)$$

Onde $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ é o vetor unitário normal à superfície da célula unitária. Outra consequência advinda da periodicidade da rede, é o fato de que para cada valor de \mathbf{k} existe n autovalores $E(\mathbf{k})$, de modo que a função de onda e o autovalor pode ser indexado pelo índice de banda n .

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &\rightarrow \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ E(\mathbf{k}) &\rightarrow E_n(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (5.30)$$



(a) Representação de uma estrutura cristalina fcc no espaço real. Fonte: (GENERALIC, 2018)

(b) Representação da Zona de Brillouin no espaço recíproco de um cristal fcc e dos pontos de alta simetria. Fonte: (WACKER, 2018)

Figura 8 – Ilustrações de um cristal fcc no espaço real e no espaço recíproco

Para entender melhor o significado do índice de banda n é necessário analisar as simetrias existentes nas funções de onda do *Teorema Bloch*. Considerando a função de onda dada pela expressão (5.25) e reescrevendo o vetor da rede recíproca \mathbf{G} como $\mathbf{G}'' = \mathbf{G}' - \mathbf{G}$, tal que:

$$\begin{aligned}
 \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}'} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}'} e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\
 &= \left(\sum_{\mathbf{G}''} c_{n,\mathbf{k}-\mathbf{G}''} e^{-i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \\
 \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{5.31}$$

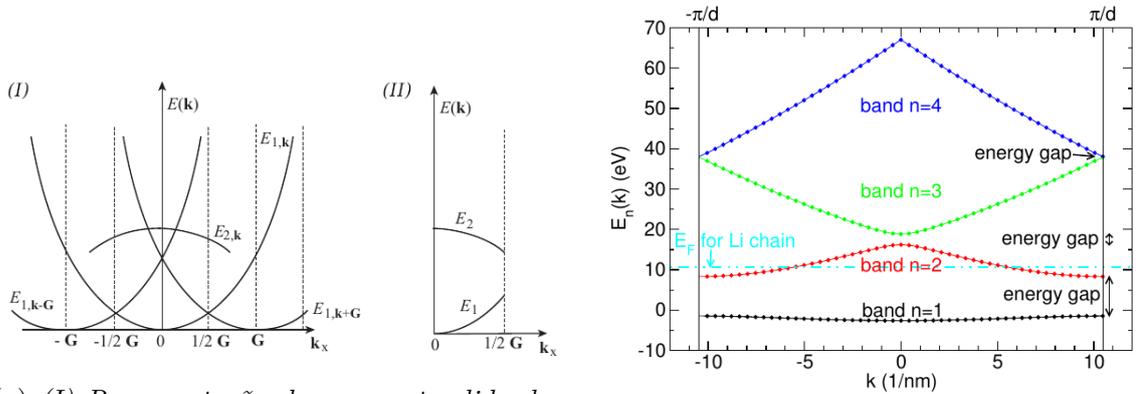
Logo, as funções de onda dadas pelo *Teorema de Bloch* e que diferem por um vetor da rede recíproca são idênticas (IBACH; LÜTH, 2009). O mesmo vale para os autovalores $E(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= \hat{H}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \\
 E_n(\mathbf{k}) &= E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

Portanto, as energias são funções periódicas do vetor de onda \mathbf{k} , com periodicidade da rede do espaço recíproco, de modo que é possível representar todos os autovalores com o índice \mathbf{k} restrito à primeira zona de Brillouin. Na Figura 8b está representado a Zona de Brillouin da estrutura cristalina *cúbica de face centrada (fcc)* no espaço recíproco, ao passo que na Figura 8a está ilustrado uma estrutura fcc no espaço real. Como as bandas de energia são funções do vetor de Bloch \mathbf{k} , em geral, escolhe-se pontos específicos na zona de Brillouin que possuam alta simetria para representar as energias $E_n(\mathbf{k})$, como pode ser visto na Figura 8b.

Nesse sentido, na Figura 8b estão ilustrados os principais pontos do espaço recíproco no cálculo de bandas, onde o ponto Γ corresponde a $\mathbf{k} = 0$; K representa a metade da aresta que une duas faces hexagonais; L indica o centro de uma face hexagonal; W e X é o vértice e o centro de uma face quadrada, respectivamente.

Além disso, para cada vetor \mathbf{k} existe uma família de funções contínuas $E_n(\mathbf{k})$ que descrevem os níveis de energia, de modo que é denominado *banda de energia* o conjunto dos níveis especificados por $E_n(\mathbf{k})$. Vale ressaltar que existe intervalos de energia entre as bandas, onde não há soluções para $E_n(\mathbf{k})$ (ALCACER, 2013). Esses intervalos são denominados *bandas proibidas* ou *gaps de energia* (WACKER, 2018). Na Figura 9a está exemplificado a representação das bandas de energia tanto na zona estendida quanto na Zona de Brillouin e na Figura 9b está identificado as bandas e bandas proibidas.



(a) (I) Representação da zona estendida dos níveis de energia $E_1(\mathbf{k})$, $E_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, $E_1(\mathbf{k} - \mathbf{G})$ e $E_2(\mathbf{k})$. (II) Representação dos níveis de energia reduzidos à primeira Zona de Brillouin. Fonte: (ALCACER, 2013)

(b) Exemplo de uma representação gráfica das bandas de energia. Na ilustração é possível ver os gaps de energia bem como a identificação das bandas. Fonte: (WACKER, 2018).

Figura 9 – Ilustrações das bandas de energia. Na primeira figura mostra a diferença das representações entre a zona estendida e a zona reduzida. Na segunda figura está representado as bandas proibidas em uma banda de energia.

Por fim, as relações de simetrias obtidas a partir do *Teorema de Bloch* permitem reduzir o problema de calcular os estados eletrônicos em todo o cristal ao cálculo restrito à célula unitária. Ademais, permite identificar locais no espaço recíproco onde as bandas de energia apresentam degenerescências e também determinar regras de transição para o estado de excitação de um sólido (BRUM, 2010). Por meio das bandas de energia e da localização da *Energia de Fermi* (E_F) é possível obter informações eletrônicas e óticas mais profundas sobre um sólidos, além de determinar se o sólido é um metal, semiconductor ou isolante (WACKER, 2018). Assim, nos isolantes e semicondutores todos os estados das bandas de energia estão completamente ocupados e a energia de Fermi está localizada em um gap de energia, ao passo que em metais pelo menos uma banda de energia não está

completamente ocupada e assim E_F está localizado no interior de uma banda, como está brevemente ilustrado na Figura 10 (MARDER, 2010).

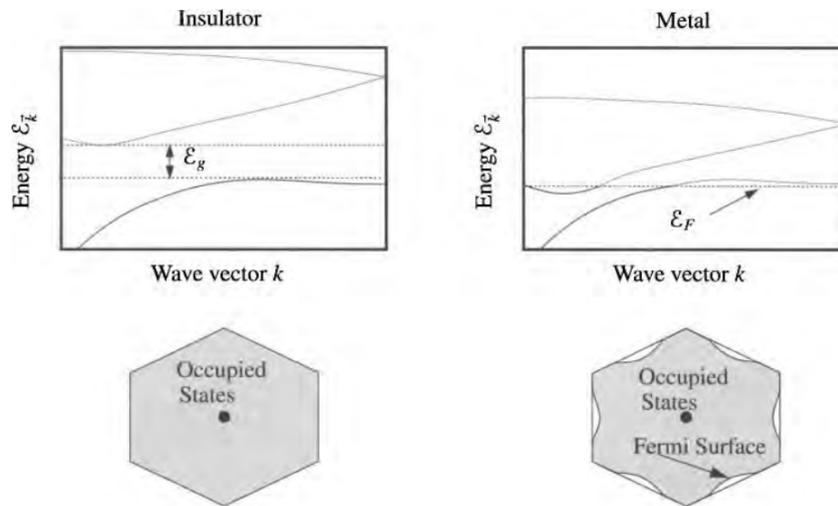


Figura 10 – Ilustração esquemática da diferença entre um metal e um isolante. No isolante todos as bandas estão completamente preenchidas. Em um metal, pelo menos uma banda está parcialmente ocupada e conseqüentemente a superfície de Fermi existe. Fonte: (MARDER, 2010)

6 Cálculo de Superfícies

As propriedades eletrônicas e as estruturas de bandas discutidas no Capítulo 5 foram obtidas considerando-se o interior do sólido (*bulk*), de modo que os efeitos de superfície e das bordas foram ignorados. No entanto, o estudo da composição química e do arranjo atômico da superfície de um sólido permite determinar as propriedades mecânicas, elétricas e químicas de um material e possui aplicações práticas em processos de catálise, na fabricação de interfaces e membranas, além de fornecer importantes resultados na fabricação de semicondutores (SHOLL; STECKEL, 2009).

Dessa forma, na Seção 6.1 será apresentado o modelo computacional de uma superfície: o *modelo de slab*. Além disso, serão estudadas as orientações cristalográficas de uma superfície construída a partir de uma estrutura *fcc*. Na Seção 6.2 será estudado o conceito de *Função Trabalho*.

6.1 Construção e Orientação de uma Superfície

A construção do modelo ideal de uma superfície pode ser pensado a partir de um cristal infinito em duas dimensões e finito ao longo da direção normal, no qual o arranjo atômico da estrutura cristalina *bulk* é preservada; esse modelo é denominado *bulk-terminated*. Por outro lado, ao modelar uma superfície real deve-se levar em conta que, quando a periodicidade da rede cristalina é quebrada, os átomos que estão próximos à superfície estão sujeitos à forças diferentes daquelas que atuavam no interior do cristal. Isso leva os átomos a se rearranjarem e ocuparem novas posições de equilíbrio por *relaxação* ou *reconstrução*. O rearranjo atômico por relaxação corresponde à diminuição da distância interplanar entre a primeira e a segunda camada, conservado-se a simetria original paralela à superfície *bulk-terminated*. No processo de reconstrução os átomos se posicionam em uma simetria e orientação diferente da original (GROß, 2009). Na Figura 11 está ilustrado a diferença das posições atômicas em cada arranjo para uma estrutura *fcc* cuja orientação original corresponde a (110).

Para implementar esses modelos nos cálculos computacionais aplica-se as condições periódicas de contorno nas duas dimensões e na direção normal repete-se as camadas após uma camada de vácuo, essa configuração é denominada *slab* e está ilustrado na Figura 12a. Assim, nesse modelo forma-se várias camadas de superfície separadas por espaços vazios, como pode ser visto na Figura 12b. Nesse sentido, para obter uma descrição mais realística possível através do modelo *slab*, é necessário que o tamanho do vácuo seja largo o suficiente para que a densidade eletrônica do material tenda a zero no vácuo e não influencie os átomos da próxima camada e que as camadas sejam finas o bastante para

modelar a superfície (SHOLL; STECKEL, 2009).

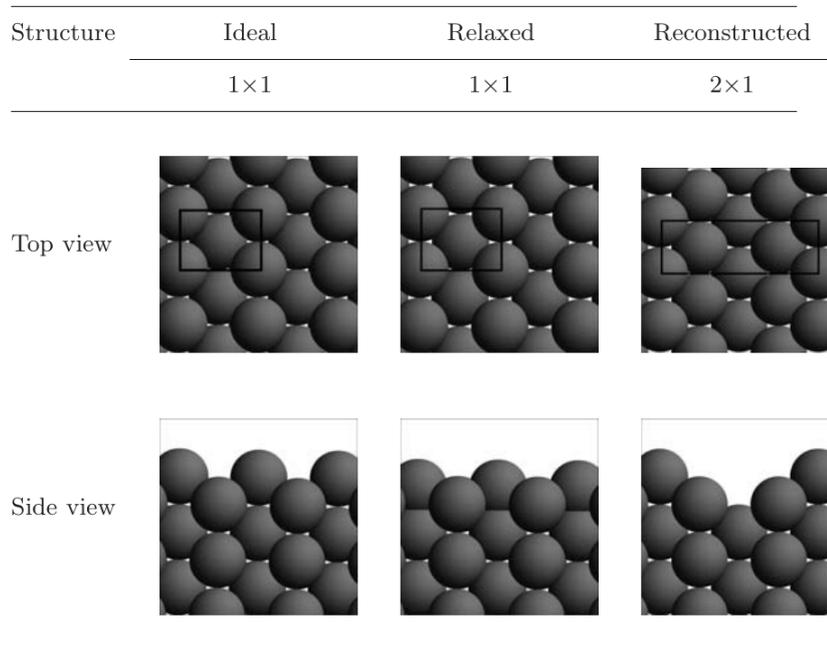
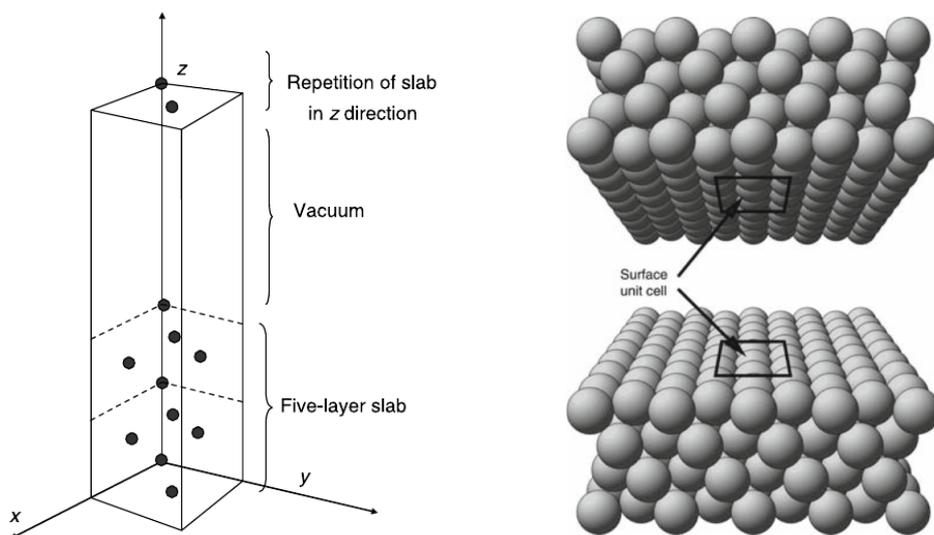


Figura 11 – Ilustração esquemática do processo de relaxação e reconstrução de uma superfície $fcc(100)$. Na primeira coluna está ilustrado o modelo ideal de uma superfície; em seguida está ilustrado a estrutura de relaxação, no qual a distância entre a primeira camada e a segunda diminuem e a simetria da superfície é conservada; na terceira coluna está ilustrado o processo de reconstrução no qual toda a segunda camada é removida. Fonte: (GROß, 2009)



- (a) Exemplo de uma célula unitária que compõe a superfície de um sólido. Fonte: (SHOLL; STECKEL, 2009)
- (b) Ilustração do modelo de superfície de um sólido, no qual se aplica as condições de contorno nas três dimensões. Fonte: (GROß, 2009).

Figura 12 – Ilustrações do modelo slab de uma superfície.

Dentre as diversas maneiras de rearranjar os átomos de uma superfície, deve-se levar em conta os diferentes planos cristalográficos de um cristal, ao longo dos quais revelam distintas posições atômicas de uma superfície. Dessa forma, a notação que descreve os planos cristalográficos de um cristal é dado pelos *Índices de Miller* (SHOLL; STECKEL, 2009).

A orientação de um plano cristalográfico é dado pela direção do vetor normal \mathbf{n} à esse plano. O vetor \mathbf{n} é dado em termos dos vetores de base $\{\mathbf{g}_i\}_{i=1}^3$ do espaço recíproco $\mathbf{n} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3$. Na notação dos índices de Miller o vetor normal é descrito por: $[hkl]$, ao passo que a orientação do plano cristalino é identificada pela notação (hkl) (GROß, 2009).

Os índices de Miller de uma plano cristalográfico podem ser definidos a partir dos vetores do espaço real, para isso basta especificar os pontos no qual o plano intersecta alguns dos três eixos do cristal e em seguida, tomar o inverso dos valores do conjunto de pontos, que correspondem aos respectivos pontos no espaço recíproco.

Na Figura 13a está ilustrado o plano (001) de uma estrutura cristalina *cúbica de face centrada* (fcc); analisando a figura, nota-se que o plano intersecta somente o eixo z , de modo que, o valor dos pontos de interseção no espaço recíproco equivale a $(\frac{1}{\infty}, \frac{1}{\infty}, 1)$, resultando na identificação (001). Se o plano intersecta o eixo x , y e z nos respectivos pontos iguais a 1, então a identificação do plano é (111).

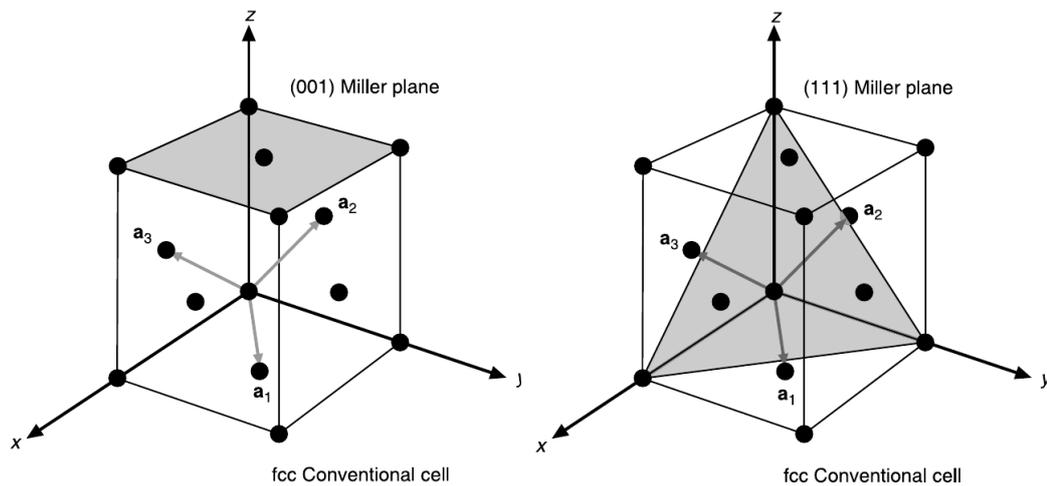


Figura 13 – Planos cristalográficos de uma estrutura fcc

A superfície cuja orientação é (111) é a que abrange a maior densidade de átomos em uma superfície cuja estrutura é fcc. Isso é importante, pois geralmente, a superfície construída com a orientação cristalográfica que abrange a maior densidade de átomos é

mais estável (SHOLL; STECKEL, 2009). Essa colocação pode ser ilustrada a partir da visão frontal das posições atômicas, exibida na Figura 14. Além disso, é possível identificar simetrias de rotação existentes em cada orientação (SHOLL; STECKEL, 2009).

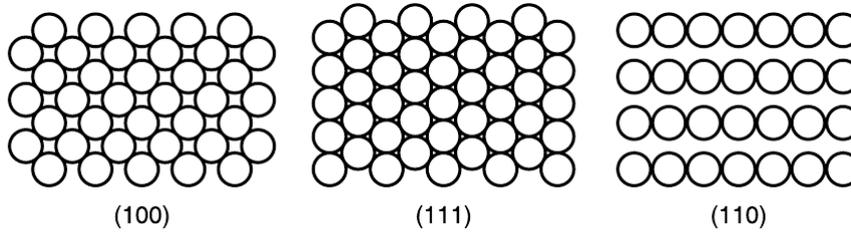


Figura 14 – Vista frontal da posição dos átomos de uma superfície de orientação (100), (111) e (110). Fonte: (SHOLL; STECKEL, 2009)

6.2 Função Trabalho

A *função trabalho* é definida como a energia mínima necessária para remover um elétron do interior de um sólido. Além disso, constitui um importante conceito para o estudo de metais. O valor da função trabalho depende das propriedades da superfície e das características do interior do sólido, uma vez que existem distorções na distribuição da carga eletrônica na superfície que afetam níveis eletrônicos distantes. Esses efeitos são fundamentais para descrever fenômenos como emissão termiônica, efeito fotoelétrico, potencial de contato e qualquer outro fenômeno no qual os elétrons sejam extraídos de uma superfície.

Os efeitos da quebra de simetria de um cristal infinito e como isso afeta a energia necessária para remover um elétron podem ser ilustrados por meio de uma comparação qualitativa entre o potencial periódico de um cristal infinito $V^{inf}(\mathbf{r})$, com o potencial $V^{fin}(\mathbf{r})$ de um cristal finito. Assim, em uma estrutura cristalina infinita, o potencial $V^{inf}(\mathbf{r})$ pode ser representado como a soma das contribuições da célula primitiva de *Wigner-Seitz*¹ sobre cada ponto do cristal à uma distância \mathbf{R} , tal que a expressão seja dada por:

$$V^{inf}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (6.1)$$

Considerando que, o potencial da célula primitiva sobre cada ponto do cristal seja dado pelo potencial de Hartree (Eq. (2.18)), então:

$$v(\mathbf{r}) = -e \int_C d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (6.2)$$

onde, a integral é realizada sobre a célula primitiva e $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga eletrônica. Assim, o efeito do potencial periódico dado pela Equação (6.1) a uma distância muito

¹ Célula primitiva de *Wigner-Seitz*: é a célula primitiva que mantém a simetria completa da rede cristalina (BRUM, 2010).

longa ($r' \gg r$) pode ser escrito em termos da expansão multipolar:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \frac{1}{r} - (\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r} + \frac{1}{2} (\mathbf{r}' \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} + \dots \\ &= \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + \frac{3(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 - r'^2}{r^3} + \frac{1}{r} \mathcal{O}\left(\frac{r'^3}{r}\right) \end{aligned} \quad (6.3)$$

resultando na seguinte expressão:

$$v(\mathbf{r}) = -e \frac{Q}{r} - e \frac{\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^3}\right) \quad (6.4)$$

Onde Q é a carga total e \mathbf{p} é o momento de dipolo total, definidos por:

$$Q = \int_C d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \quad \mathbf{p} = \int_C d\mathbf{r}' \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \quad (6.5)$$

Analisando a Equação (6.4), tem-se que $Q = 0$, porque o cristal é eletricamente neutro e $\rho(\mathbf{r})$ possui a periodicidade da rede, logo cada célula primitiva é também eletricamente neutra. Além disso, como a estrutura cristalina considerada é infinita, então, devido às simetrias de inversão e cúbica, o momento de dipolo \mathbf{p} , de quadrupolo e o termo de $\frac{1}{r^4}$ também se anulam. Portanto, a contribuição da célula de Wigner-Seitz para $v(\mathbf{r})$ decresce com $\frac{1}{r^5}$, ou seja, muito rápido para longas distâncias. Nesse sentido, em um cristal infinito, a contribuição de $V^{inf}(\mathbf{r})$ para longas distâncias é desprezível, de modo que a distribuição de carga não sofre distorções em nenhum ponto do cristal (A.N. et al., 1976).

Por outro lado, quando um elétron é retirado de um cristal finito, na região próxima à superfície do cristal terá distorções na densidade de carga eletrônica em comparação à distribuição de carga no interior do cristal. Essas distorções estão ilustradas na Figura 15. Isso ocorre pois, após a retirada do elétron, as posições atômicas podem assumir novas configurações de equilíbrio que diferem das posições no interior do cristal; o rearranjo atômico vai depender das simetrias na superfície e das orientações dos planos cristalográficos. Ademais, devido à quebra de periodicidade em um cristal finito, o momento de dipolo \mathbf{p} próximo à superfície não é nulo, de modo que, podem surgir cargas superficiais.

Desse modo, considera-se primeiramente distorções da superfície que não induzem uma carga macroscópica líquida por unidade de área em uma superfície metálica, no qual o metal como um todo seja eletricamente neutro. Assim, a longas distâncias da superfície eletricamente neutra, tem-se que as distribuições de carga das células individuais distorcidas não produzirão campos elétricos macroscópicos líquidos. No entanto, dentro das camadas que compõe a superfície e que apresentam as distorções de carga, é induzido um campo elétrico \mathbf{E}_s , de modo que, para mover um elétron através de uma camada é necessário executar um trabalho correspondente a $W_s = e \int \mathbf{E}_s \cdot d\mathbf{l}$.

O valor de W_s depende do tipo de superfície e também da maneira pela qual as características da superfície diferem do bulk. Em alguns modelos, a distorção de carga da superfície é representada como uma densidade uniforme superficial macroscópica de

dipolos, de modo que a camada da superfície é denominada *dupla camada*. Logo, a energia mínima necessária para remover um elétron do interior de um cristal para uma ponto fora do cristal é dado por:

$$W = -E_F + W_s \quad (6.6)$$

Onde E_f é a *Energia de Fermi*, previamente calculada para um cristal infinito (A.N. et al., 1976). Na Figura 15 está ilustrado a forma do potencial V na superfície de um cristal.

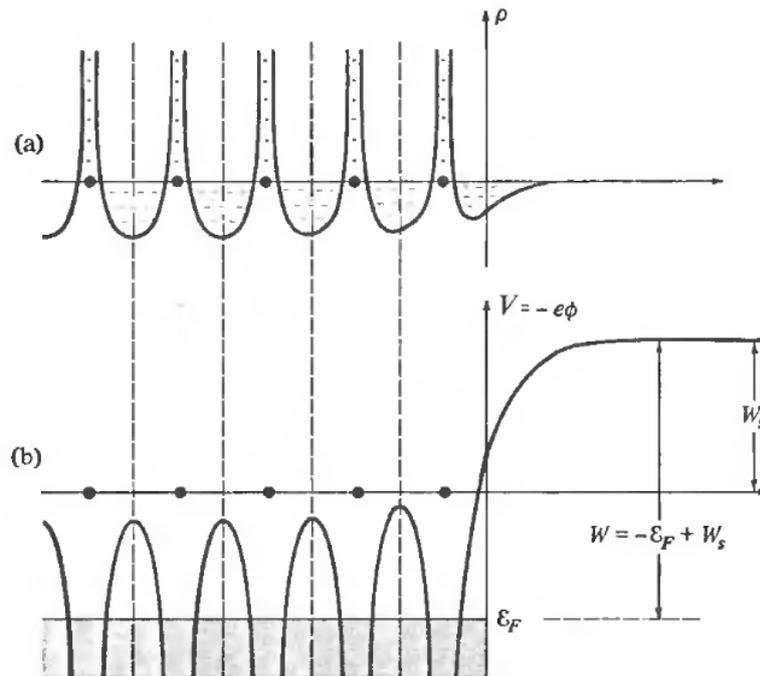


Figura 15 – (a) Gráfico da densidade de carga elétrica próxima à superfície ideal de um cristal finito, no qual aparece as distorções. As linhas tracejadas indicam as condições de contorno periódicas no interior do sólido. (b) Gráfico do potencial do cristal após acontecer as distorções descritas em (a). No gráfico está ilustrado o trabalho necessário W para retirar um elétron do campo elétrico da superfície. Fonte: (A.N. et al., 1976)

Parte II

Metodologia

7 Detalhes computacionais

Os cálculos de bulk, bandas eletrônicas e de superfície foram realizados por meio do código *Siesta* (SOLER et al., 2002). Para tanto, primeiramente, foi realizado o cálculo de bulk utilizando três bases duplo zetas polarizadas (DZP) distintas: DZP^0 , DZP^1 e DZP^3 , junto a dois pseudopotenciais obtidos com os funcionais do tipo vdW-DF1 e PBE original.

Em seguida, foi realizado o cálculo da estrutura de Bandas, a fim de analisar qualitativamente se, o comportamento obtido do material era de um metal. Uma vez definidos a base e o pseudo que fornecem o parâmetro de rede mais próximo aos valor experimental, e que apresentasse maior estabilidade, foi realizado o cálculo de superfície, a fim de obter o valor da Função Trabalho (W).

Isso posto, na Seção 7.1 está descrito os detalhes técnicos das variações do funcional vdW-DF1. Na sessão 7.2, será exibido os detalhes computacionais utilizados nos cálculos de bulk e de superfície cálculo de bulk, bem como informações sobre as bases utilizadas, os pseudopotenciais e sobre os cálculos de bandas. Por fim, na Sessão 7.3 será descrito as informações do Cálculo de Superfícies.

7.1 Funcional de van-der-Walls $vdW - DF^{PBE(\beta,\mu)}$

Como foi discutido na Sessão 2.3.2.2, o funcional não local de van-der-Walls é dado pela expressão (2.74), onde a energia de troca é dada pelo funcional rev-PBE (ZHANG; YANG, 1998). Por meio de modificações nos parâmetros μ e β do funcional PBE propostas por (PEDROZA; SILVA; CAPELLE, 2009) ($PBE(\beta, \mu)$), é possível modificar o funcional vdW-DF1. Nesse sentido, Pedroza et. al. (PEDROZA; CORREA; PEDROZA, 2019, Artigo Submetido) propuseram escrever o funcional de energia não local como:

$$E_{xc}^{nl}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{PBE(\beta,\mu)}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{PW92}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{nl} \quad (7.1)$$

Onde a o termo de troca $E_x^{PBE(\beta,\mu)}$ é descrito pela aproximação $PBE(\beta, \mu)$ (PEDROZA; SILVA; CAPELLE, 2009), o termo de correlação E_c^{PW92} é fornecida pela aproximação PW92 (PERDEW; WANG, 1992) e E_c^{nl} é dado pela expressão (2.75).

Desse modo, com o intuito de estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do Paládio ($Z=46$) foram realizados os cálculos *atômicos* e *estruturais* utilizando o funcional descrito acima, onde variou-se os parâmetros β e μ , como está descrito na Tabela 2, tais valores foram obtidos por (PEDROZA; SILVA; CAPELLE, 2009). Nessa tabela, a letra J indica que o parâmetro em questão foi obtido por meio dos dados de energia do *Jellium* e a

letra G indica que o parâmetro foi obtido utilizando a expansão de gradiente; os subíndices x e c corresponde à modificação no termo de troca ou correlação, respectivamente, por outro lado, o subíndice r refere-se à função resposta do *Jellium* e o subíndice s refere-se aos dados de energia de superfície (PEDROZA, 2010). A constante λ foi mantida constante e determinada de forma a obedecer o limite de Lieb-Oxford (LO).

| Tipo do Funcional PBE | β | μ | λ |
|-------------------------------------|---------|----------------|-----------|
| PBE(G_c, J_r, LO) \equiv PBE | 0,0667 | $\pi^2\beta/3$ | 2,273 |
| PBE(J_s, G_x, LO) \equiv sol0 | 0,0460 | 0,123 | 2,273 |
| PBE(J_s, J_r, LO) \equiv sol1 | 0,0460 | $\pi^2\beta/3$ | 2,273 |
| PBE(G_c, G_x, LO) \equiv sol2 | 0,0667 | 0,123 | 2,273 |
| PBE(J_r, G_x, LO) \equiv sol3 | 0,0374 | 0,123 | 2,273 |

Tabela 2 – Valores dos parâmetros β, μ e λ utilizados em cada funcional da família PBE(β, μ, λ). Fonte: Compilação da autora.

Os cálculos computacionais para a estrutura *bulk* e de superfície do Paládio foram realizados com os funcionais sol0, sol1, sol2, sol3 e o funcional de van-der-Walls original vdw-DF1.

7.2 Cálculo de Bulk

Nos cálculos dos sólidos foi utilizado uma *base duplo-zeta polarizada* (DZP), na qual o momento angular dos elétrons de valência é descrito por duas funções radiais e uma função de polarização. Dessa forma, para descrever os elétrons de valência, foi utilizado a base *DZP* original, denominada DZP⁰, bem como duas variações otimizadas dessa base, denominadas DZP¹ e DZP².

Nesse sentido, para descrever os elétrons do caroço, os pseudopotenciais foram gerados com as respectivas aproximações PBE, com correção relativística e utilizando o Método de Norma Conservada de *Troullier-Martins*. Para obter o pseudopotencial foi usado a seguinte configuração de referência:

$$[Kr], 5s^1, 5p^0, 4d^9, 4f^0 \quad (7.2)$$

Os pseudopotenciais foram obtidos para duas configurações distintas:

1. Pseudopotenciais gerados para cada um dos funcionais do tipo *vdw-DF1* e variações (listados na Tabela 2). Os raios de corte utilizados foram iguais para todas as aproximações: R_{vdw} ;
2. Pseudopotencial obtido com a aproximação *PBE* original e otimizado com correções não lineares no caroço, e cujos raios de corte R_{pbe} foram sugeridos por (RIVERO et al., 2015).

Os valores dos raios de corte utilizado para cada pseudopotencial estão descritos na Tabela 3.

| 1 - Funcionais do tipo vdw-DF1 | |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| <i>Níveis Eletrônicos</i> | <i>Raio de corte (bohr)</i> |
| 5s | 2,58 |
| 5p | 2,71 |
| 4d | 2,45 |
| 4f | 2,45 |
| 2 - Funcional PBE(ref) | |
| 5s | 2,48 |
| 5p | 2,48 |
| 4d | 2,16 |
| 4f | 2,48 |

Tabela 3 – Tabela contendo os valores dos raios de corte de acordo com os níveis eletrônicos. No primeiro bloco estão descritos os raios de corte para os funcionais do tipo vdw-DF1 e variações; no segundo bloco estão os raios de corte sugeridos por (RIVERO *et al.*, 2015) para obter o pseudopotencial gerado com o funcional PBE original. Fonte: Compilação da autora.

Na Figura 16 está ilustrado o gráfico da função de onda em função do raio para cada valor do número quântico l . No gráfico está representado a função de onda correspondente ao cálculo com todos os elétrons realizados utilizando o funcional vdw-DF1. Além disso, está representada a diferença existentes entre os pseudopotenciais gerados pelo funcional PBE original (*PS-pbe*) e o funcional vdw-DF1 (*PS-vdw*), junto aos respectivos raios de corte utilizados R_{pbe} e R_{vdw} .

Os cálculos computacionais realizados pelo código Siesta fornecem informações atômicas e estruturais de suma importância, como parâmetro de rede, a energia de coesão e *bulk-modulus*. Como a estrutura cristalina do paládio é cúbica de face centrada, o parâmetro de rede determina a distância interatômica na estrutura cristalina e é determinado de acordo com o configuração que minimiza a energia. A energia de coesão de um cristal é definido como a energia que deve ser adicionada ao cristal a fim de separar sua estrutura em átomos neutros e livres. A energia de coesão é a diferença entre a energia da estrutura cristalina e do átomo, como mostra a expressão (7.3). O *bulk modulus* é uma medida de resistência em relação á compressão de uma substância. (KITTEL; MCEUEN; SONS, 2018)

$$E_{coesão} = E_{sólido} - E_{átomos} \quad (7.3)$$

Dessa forma, utilizando os funcionais sol0, sol1, sol2, sol3 e vdw-DF1 foi realizado o cálculo da estrutura *Bulk* e assim, obtidos os seguintes parâmetros: *Parâmetro*

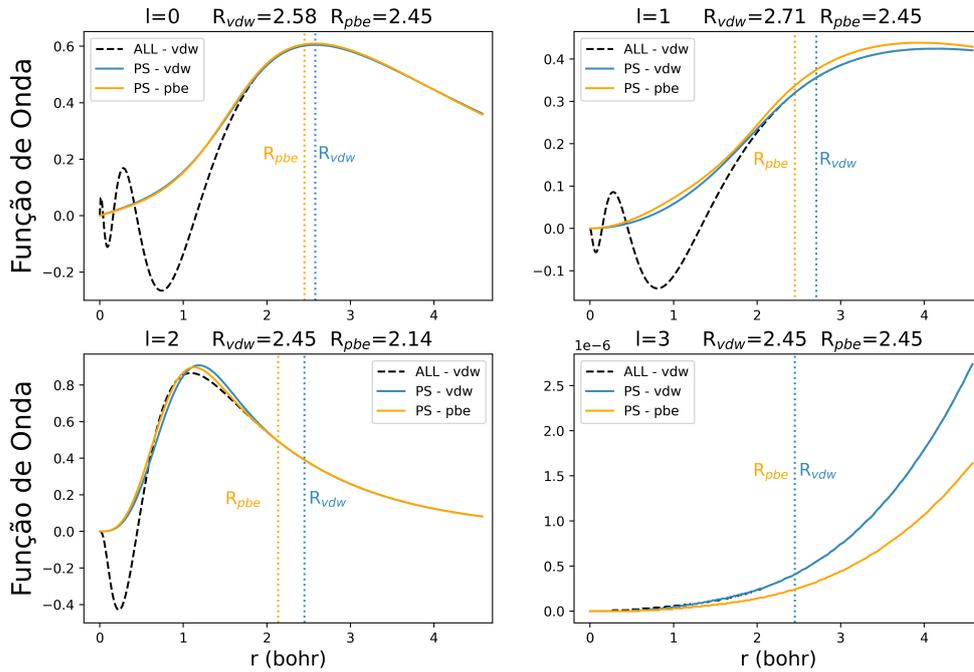


Figura 16 – Gráfico da Função de Onda dos elétrons de valência da configuração de referência usada para o Paládio, calculados usando o funcional vdw -DF1. No gráfico está o cálculo com todos os elétrons e com o pseudopotencial em função do Raio. Fonte: Compilação da autora.

de rede, Bulk Modulus e Energia de Coesão, por meio das diferentes bases DZP com distintos pseudopotenciais. Assim, os cálculos foram divididos em três etapas, no qual, em cada etapa utilizou-se algumas das bases DZP^0 , DZP^1 ou DZP^2 , junto com algum dos pseudopotenciais do tipo $PS - vdw$ ou PS -PBE^{ref}.

1. [$DZP^1 + PS$ -vdw]: primeiramente, foi utilizado a base DZP^1 e, para cada uma das variações do funcional vdw -DF1 foi gerado um pseudopotencial correspondente $PS - vdw\{sol_i\}$, $i = 0, \dots, 3$, e assim obtidos as propriedades de interesse;
2. [$DZP^0 + PS$ -vdw] e [$DZP^0 + PS$ -PBE^{ref}]: nessa fase, buscou-se refinar os resultados encontrados na Etapa 1 por meio da otimização do pseudopotencial PS -vdw. Para isso, os cálculos foram realizados utilizando a base DZP original junto com os pseudopotenciais utilizados na Etapa 1 e o potencial otimizado PS -PBE^{ref} - para cada funcional sol_i , foi utilizado o mesmo pseudopotencial PS -PBE^{ref}.
3. [$DZP^2 + PS^*$]: por fim, comparando os resultados obtidos nas etapas anteriores, buscou-se aprimorar a base utilizada. Para isso, escolheu-se o pseudopotencial PS^* que apresentou os melhores resultados na Etapa 2 juntamente com a base DZP^2 , com o intuito de aprimorar os resultados dos parâmetros do cálculo de bulk.

7.2.1 Cálculo de Bandas

Os cálculos de estrutura de bandas foram feitos exclusivamente utilizando a base DZP⁰ com o pseudopotencial *PS - pbe*, por ser um pseudopotencial e uma base mais estáveis e bem estabelecidas. Para fazer a representação gráfica das bandas de energia foi usado o utilitário *Bands* do Siesta. Além disso, também foi obtido a densidade de estados ocupados, no qual foi utilizado o utilitário *Eig2DOS*. O conjunto de pontos escolhidos no espaço recíproco foram:

$$\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma \rightarrow K \quad (7.4)$$

De modo que, os cálculos de bandas foram realizados para cada um dos funcionais *sol0*, *sol1*, *sol2*, *sol3* e *vdw-DF1*.

7.3 Cálculo de Superfícies

A partir dos resultados obtidos no cálculo de Bulk, foi escolhido a base e o pseudopotencial, cujo parâmetro de rede apresentasse o menor valor para os cálculo de Bulk utilizando os funcionais *sol0*, *sol1*, *sol2*, *sol3* e *vdw-DF1*.

As coordenadas dos átomos que compõem as superfícies foram geradas por meio da biblioteca de ferramentas do *Python* denominada *Atomic Simulation Environment* (ASE)¹ (Bahn; Jacobsen, 2002). Dessa forma, utilizando a célula unitária fornecida pelo programa, era obtido a posição dos demais átomos na superfície escaladas de acordo com os vetores da célula unitária (*coordenadas escaladas*). Tais posições eram inseridas no arquivo de input do Siesta, para assim, obter como arquivos de saída os valores das energias.

Os tamanhos escolhidos para as superfícies foram $2 \times 2 \times 2$ e $2 \times 2 \times 4$, com um vácuo de tamanho correspondente a 10 Å. A orientação dos planos cristalográficos escolhida para as superfícies foi a orientação (111), uma vez que corresponde a orientação com a maior densidade de átomos.

Após concluir o cálculo, um dos arquivos de saída gerados pelo Siesta, cuja extensão era ".VH", continha as informações da energia potencial do cristal em cada ponto ao longo da direção normal z . Assim, utilizando o utilitário fornecido pelo Siesta e denominado *Macroave* foi obtido os arquivos contendo a média planar (Equação (7.5)) e a média macroscópica da energia potencial, de acordo com a expressões:

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{S} \int_S dx dy V(\mathbf{r}) \quad (7.5)$$

$$\bar{\bar{V}}(z) = \int dz' f(z - z') \bar{V}(z') \quad (7.6)$$

¹ Documentação do código: <<https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/>>.

Onde $f(z - z')$ é uma função de amortecimento suave dada por ² :

$$f(z - z') = \int dz'' \omega_{l_1}(z - z'') \omega_{l_2}(z'' - z') \quad (7.7)$$

Para obter o valor da função trabalho, subtraiu-se o valor correspondente à energia do vácuo no gráfico da energia potencial E_{vac} pelo valor da energia de Fermi E_F . Nos arquivos de saída do Siesta, E_F era encontrado no arquivo de extensão ".EIG".

$$W = E_{vac} - E_F \quad (7.8)$$

² Para mais detalhes, consultar (JUNQUERA; COHEN; RABE, 2007)

Parte III

Resultados e Discussões

8 Resultados

Para realizar os cálculos atômicos, estruturais e eletrônicos do Paládio, foi utilizado como o termo de troca e correlação nas Equações de Kohn-Sham os funcionais *sol0*, *sol1*, *sol2*, *sol3* e *vdw-DF1*. Além disso, para os cálculos dos elétrons de valência foi utilizado a base original duplo-zeta polarizada DZP⁰ e duas otimizações DZP¹ e DZP²; ao passo que, para os elétrons do caroço foi utilizado dois tipos de pseudopotenciais distintos PS-vdw{*sol_i*} e PS-PBE^{ref}.

Dessa maneira, na Sessão 8.1, estão apresentados os resultados obtidos para o cálculo de bulk, bem como os cálculos de estrutura eletrônica (Sessão 8.1.1). Com base nos resultados obtidos no cálculo de bulk, foi escolhido o pseudopotencial e a base, cujo parâmetro de rede fosse menor, e assim, foi realizado os cálculos de superfícies de tamanho $2 \times 2 \times 2$ e $2 \times 2 \times 4$ - Sessão 8.2.

8.1 Cálculo de Bulk

O cálculo de bulk foi realizado com o intuito de revelar com quais das bases e pseudopotenciais utilizados, os valores do *Parâmetro de rede* (Å), *Bulk Modulus* (GPa) e *Energia de Coesão* fosse o mais próximo dos dados experimentais tabelados.

Desse modo, para a combinação de base e pseudopotencial utilizados na Etapa 1: [DZP¹ + PS-vdw], onde, para cada funcional *sol0*, *sol1*, *sol2*, *sol3* e *vdw-DF1* foi gerado um pseudopotencial diferente. Os resultados obtidos, bem como os valores experimentais estão descritos na Tabela 4. Analisando essa tabela, observa-se que para o *Parâmetro de rede*, o funcional que forneceu o valor mais próximo do valor experimental o funcional *sol3*. Por outro lado, para o *Bulk Modulus*, o melhor resultado foi fornecido pelo funcional *sol0*, ao passo que para a *Energia de Coesão* o funcional que mais se aproximou do valor esperado foi o *sol3*.

Apesar dos valores obtidos divergirem dos resultados experimentais, observa-se que as modificações realizadas no termo não local, por meio dos funcionais *sol0*, *sol1*, *sol2* e *sol3* forneceram resultados superiores aos resultados obtidos pelo funcional de van-der-Walls original.

Dessa forma, a fim de obter resultados mais refinados foi realizado a modificação do pseudopotencial. Para tanto, utilizou-se a base DZP⁰ por ser mais estável e melhor determinada. Além disso, foi utilizado os respectivos pseudopotenciais dos funcionais *sol0*, *sol1*, *sol2*, *sol3* e *vdw-DF1*, em comparação com os resultados obtidos com o pseudopotencial PS-PBE^{ref}.

| Base DZP^1 - Pseudopotencial DRSL | | | |
|---|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| <i>Aproximação</i> | <i>Par. de rede (Å)</i> | <i>Bulk Modulus (GPa)</i> | <i>Energia de Coesão (eV)</i> |
| sol0 | 4,037 | 124,81 | 3,248 |
| sol1 | 4,064 | 114,01 | 3,079 |
| sol2 | 4,050 | 118,37 | 3,209 |
| sol3 | 4,035 | 118,16 | 3,284 |
| vdw-DF1 | 4,131 | 118,93 | 2,823 |
| Exp. | 3,876 | 195 | 3,94 |

Tabela 4 – *Parâmetros estruturais obtidos de acordo com cada aproximação do tipo vdw-DF1, junto com a base DZP^1 e pseudopotencial PS-vdw. Fonte: Compilação da autora*

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5. Analisando os valores do primeiro bloco dessa tabela, percebe-se que para o *Parâmetro de rede* e o *Bulk Modulus*, a discrepância com o valor experimental foi superior ao obtido na Tabela 4, ao passo que, no âmbito da *Energia de Coesão*, os resultados se aproximaram mais do parâmetro experimental.

Além disso, comparando os valores obtidos na Tabela 4, cuja base era DZP^1 com os resultados obtidos para a base DZP^0 , e considerando que os pseudopotenciais de ambos eram o mesmo, percebe-se que, para esse pseudopotencial PS-vdw, a base otimizada DZP^1 fornece resultados mais precisos. Ademais, apesar da discrepância ter aumentado, percebe-se que, as aproximações *sol0*, *sol1*, *sol2* e *sol3* forneceram nessa etapa resultados mais precisos que os obtidos pelo funcional de van-der-Walls original

| Base DZP^0 - Pseudopotencial DRSL | | | |
|---|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| <i>Aproximação</i> | <i>Par. de rede (Å)</i> | <i>Bulk Modulus (GPa)</i> | <i>Energia de Coesão (eV)</i> |
| sol0 | 4,071 | 132,61 | 3,610 |
| sol1 | 4,093 | 124,57 | 3,440 |
| sol2 | 4,080 | 130,89 | 3,570 |
| sol3 | 4,063 | 133,48 | 3,650 |
| vdw-DF1 | 4,117 | 124,62 | 3,180 |
| Base DZP^0 - Pseudopotencial PBE^{ref} | | | |
| sol0 | 3,960 | 163,88 | 4,566 |
| sol1 | 3,987 | 152,97 | 4,375 |
| sol2 | 3,960 | 152,97 | 4,640 |
| sol3 | 3,960 | 163,88 | 4,640 |
| vdw-DF1 | 4,076 | 123,22 | 3,432 |
| Exp. | 3,876 | 195 | 3,94 |

Tabela 5 – *Parâmetros estruturais obtidos para a base e os pseudopotenciais utilizados na Etapa 2 Fonte: Compilação da autora*

No entanto, realizando essas mesmas analogias para o segundo bloco da Tabela 5, nota-se que, para as propriedades *Parâmetro de rede* e *Bulk Modulus* apresentaram valores mais próximos e mais refinados do que aqueles obtidos para o pseudopotencial PS-vdw, indicando que, o pseudopotencial PS-PBE^{ref} pode fornecer resultados mais estáveis. Todavia, os valores de *Energia de Coesão* obtidos pelas aproximações *sol0*, *sol1*, *sol2* e *sol3* forneceram valores superestimados, de modo que, esse valor fornecido pelo funcional vdw-DF1 ficou mais próximo do experimental.

Por fim, analisando especificamente o valor do *Parâmetro de rede*, conclui-se que, o pseudopotencial que forneceu o melhor resultado foi o pseudopotencial PS-PBE^{ref}. Nesse sentido, utilizando esse potencial, foi realizado os cálculos para uma nova base aprimorada DZP², cujos valores estão descritos na Tabela 6.

Observando os valores da Tabela abaixo, nota-se que para o *Parâmetro de rede* os resultados foram mais refinados em comparação aos obtidos na Etapa 2. O mesmo aconteceu para o *Bulk Modulus*, todavia para a *Energia de Coesão* os valores divergiram demasiadamente.

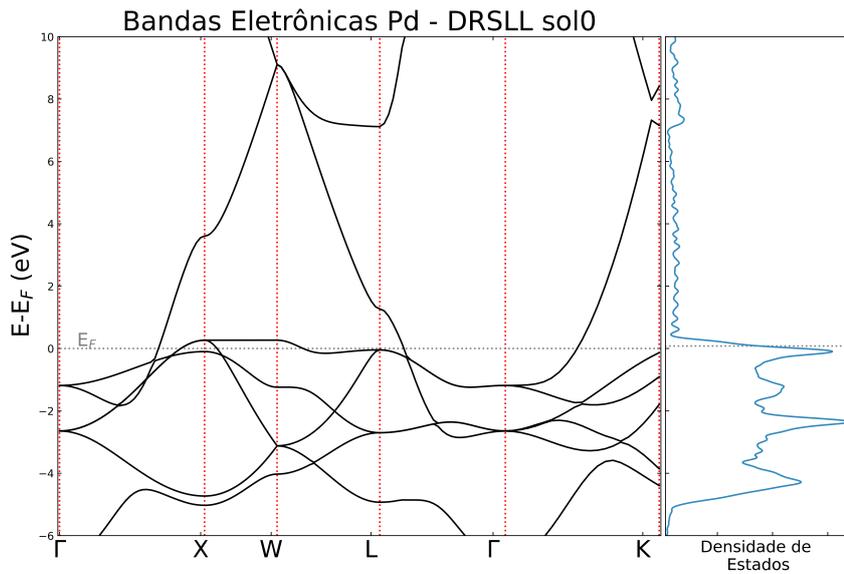
| Base DZP² - Pseudopotencial PBE^{ref} | | | |
|---|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| <i>Aproximação</i> | <i>Par. de rede (Å)</i> | <i>Bulk Modulus (GPa)</i> | <i>Energia de Coesão (eV)</i> |
| sol0 | 3,943 | 186,28 | 6,191 |
| sol1 | 3,967 | 174,61 | 6,658 |
| sol2 | 3,943 | 186,28 | 6,191 |
| sol3 | 3,943 | 186,28 | 6,191 |
| vdw-DF1 | 4,046 | 141,01 | 4,966 |
| Exp. | 3,876 | 195 | 3,94 |

Tabela 6 – *Parâmetros estruturais obtidos de acordo com cada aproximação do tipo vdw-DF1, junto com a base DZP² e pseudopotencial PS-PBE^{ref}. Fonte: Compilação da autora*

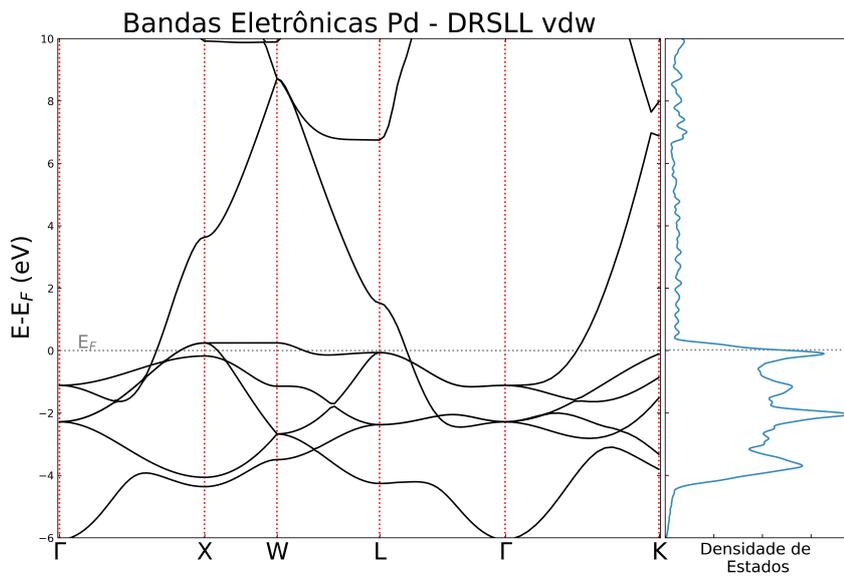
8.1.1 Cálculo de Bandas

Para os cálculos de bandas optou-se por utilizar o pseudopotencial e a base mais estável, DZP⁰ e PS-pbe^{ref}, respectivamente. Essa escolha teve o intuito de realizar uma análise qualitativa dos gráficos de estrutura de bandas obtidos.

Para tanto, nas Figuras 17a e 17b estão representados o gráfico das Bandas Eletrônicas para a aproximação *sol0* e *vdw-DF1*, respectivamente. Para comparações com resultados obtidos na literatura (Ref. (RIVERO et al., 2015)), foi subtraído o valor da Energia de Fermi E_F na realização dos gráficos de bandas, de modo que E_F corresponde ao ponto zero no eixo das energias.



(a) Gráfico das bandas eletrônicas do Paládio obtido para a aproximação *sol0*. No gráfico bem como a densidade de estados ocupados. Fonte: Compilação da autora.



(b) Gráfico das bandas eletrônicas do Paládio obtido para a aproximação *vdw*. No gráfico bem como a densidade de estados ocupados. Fonte: Compilação da autora.

Figura 17 – Gráficos das bandas eletrônicas do Paládio obtidas por meio das aproximações *sol0* e *vdw*, junto com a base DZP^0 e o pseudopotencial $PS-PBE^{ref}$.

Dessa forma, após obter os gráficos das bandas de energia, comparou-se qualitativamente os resultados obtidos no Artigo (RIVERO et al., 2015), mostrado na Figura 18, concluindo que qualitativamente o formato das bandas estão semelhantes. Além disso, assim como era esperado, o gráfico de bandas mostrou que o comportamento do material era de fato o das bandas de um metal, uma vez que E_F está localizado no interior de uma banda de energia.

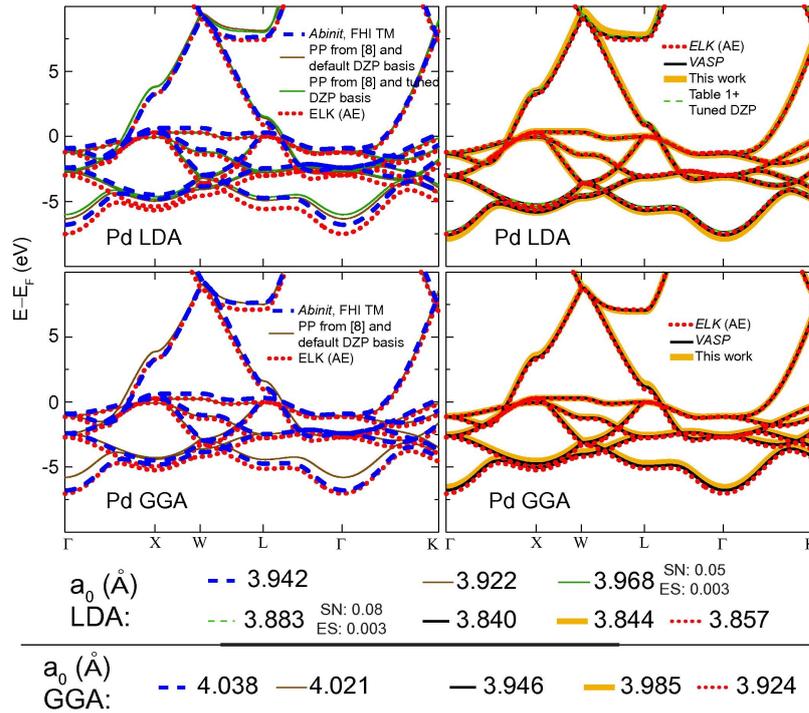


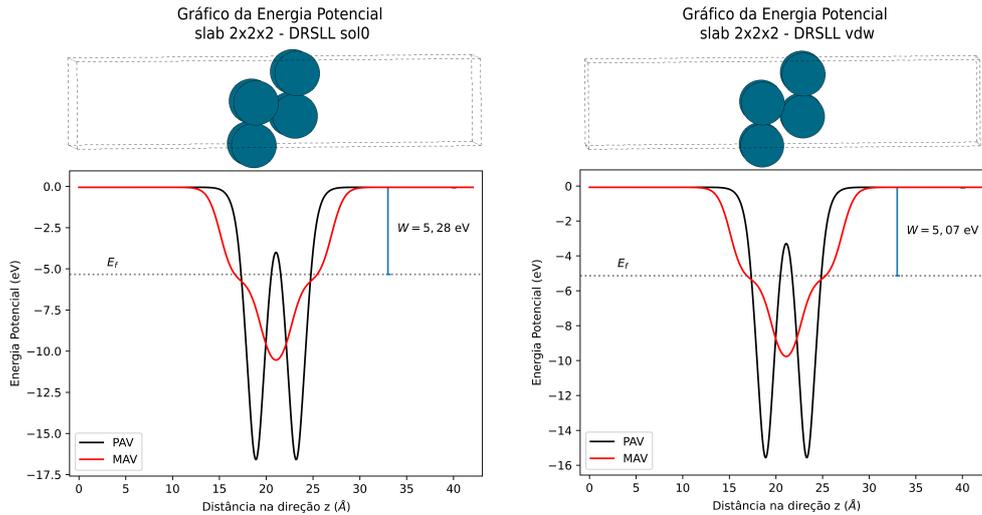
Figura 18 – Gráfico da estrutura de bandas obtida na literatura. Fonte: (RIVERO et al., 2015)

8.2 Cálculo de Superfície

Com base nos resultados obtidos no cálculo de Bulk, Sessão 8.1, foi escolhido o pseudopotencial PS-PBE^{ref} e a base DZP² para realizar os cálculos de superfícies, uma vez que foram os que apresentaram os melhores valores para o *Parâmetro de rede* quando comparados com o valor experimental.

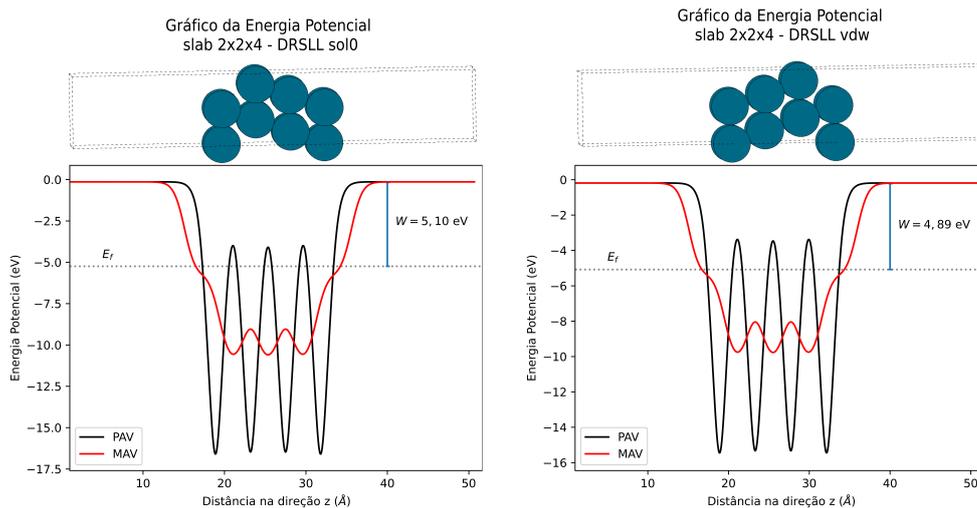
A orientação da superfície foi (111), como pode ser visto na ilustração dos átomos nos gráficos da Figura 19 e 20. Além disso, foi calculado o valor da *Função Trabalho* por meio da expressão (7.8), no qual os valores estão apresentados na Tabela 7.

Analisando os resultados na Tabela 7, percebe-se que os valores mais próximos ao experimental foram obtidos para a Superfície $2 \times 2 \times 2$. Além disso, os resultados obtidos pela correção do termo não-linear foram melhores do que os da aproximação vdw-DF1 original.



- (a) Gráfico da energia potencial para a aproximação *sol0*. As coordenadas dos átomos foram geradas com o parâmetro de rede $a = 3,943 \text{ \AA}$. Fonte: Compilação da autora.
- (b) Gráfico da energia potencial para a aproximação *vdw*. As coordenadas dos átomos foram geradas com o parâmetro de rede $a = 4,046 \text{ \AA}$. Fonte: Compilação da autora.

Figura 19 – Gráficos da energia potencial em função da distância na direção z para a superfície $2 \times 2 \times 2$



- (a) Gráfico da energia potencial para a aproximação *sol0*. As coordenadas dos átomos foram geradas com o parâmetro de rede $a = 3,943 \text{ \AA}$. Fonte: Compilação da autora.
- (b) Gráfico da energia potencial para a aproximação *vdw*. As coordenadas dos átomos foram geradas com o parâmetro de rede $a = 4,046 \text{ \AA}$. Fonte: Compilação da autora.

Figura 20 – Gráficos da energia potencial em função da distância na direção z para a superfície $2 \times 2 \times 4$

| Cálculo Superfície $2 \times 2 \times 2$ | |
|--|----------------------|
| <i>Aproximação</i> | Função Trabalho (eV) |
| sol0 | 5,284 |
| sol1 | 5,245 |
| sol2 | 5,284 |
| sol3 | 5,284 |
| vdw-DF1 | 5,172 |
| Cálculo Superfície $2 \times 2 \times 4$ | |
| sol0 | 5,103 |
| sol1 | 5,075 |
| sol2 | 5,103 |
| sol3 | 5,103 |
| vdw | 4,889 |
| Exp. | 5,6 |

Tabela 7 – Valores da Função Trabalho das superfícies $2 \times 2 \times 2$ e $2 \times 2 \times 4$ obtidos para as diferentes aproximações do tipo vdw-DF1. Fonte: Compilação da autora.

Conclusão

O presente Trabalho de Conclusão de Curso, teve por objetivo o estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Paládio usando correções de van-der-Walls citadas na Tabela 2, com modificações tanto da aproximação vdw-DF1, além de otimizações nas bases e nos pseudopotenciais. Os resultados obtidos para as propriedades estruturais no cálculo de bulk, mostraram que para o pseudopotencial PS-PBE^{ref} com a base modificada DZP², os resultados do *Parâmetro de rede* e *Bulk Modulus* obtidos para os funcionais modificados foram mais refinados do que aqueles obtidos para o funcional original vdw-DF1. Por outro lado, para a *Energia de Coesão* os funcionais *sol0*, *sol1*, *sol2* e *sol3* apresentaram resultados melhores do que a aproximação vdw-DF1 somente utilizando a base DZP¹ e DZP⁰ junto com o pseudopotencial PS-vdw, ao passo que para as demais combinações de base e pseudopotencial, o valor obtido pelo aproximação vdw-DF1 foi mais próximo ao experimental.

Além disso, foram realizado cálculos eletrônicos das superfícies $2 \times 2 \times 2$ e $2 \times 2 \times 4$, os quais revelaram que as aproximações modificadas apresentaram melhores resultados para o valor da Função Trabalho W em comparação ao valor obtido para o funcional vdw-DF1 original.

Finalmente, como parte fundamental do Trabalho de Conclusão de Curso, meus conhecimentos teóricos sobre os métodos e técnicas usados na obtenção de propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais foram aprofundados.

Referências

- ALCACER, L. J. Física do estado sólido. *Notas de Aula*, feb 2013. Disponível em: <http://www.lx.it.pt/~alcacer/FisicaEstadoSolido_v4.pdf>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 55, 56, 59 e 61.
- ALMBLADH, C.-O.; EKENBERG, U.; PEDROZA, A. C. Accuracy of the hartree-fock and local density approximations for electron densities: A study for light atoms. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 28, n. 3, p. 389–393, sep 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0031-8949%2F28%2F3%2F017>>. Citado na página 37.
- A.N., W. et al. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976. (HRW international editions). ISBN 9780030839931. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=1C9HAQAIAAJ>>. Citado 4 vezes nas páginas 14, 53, 67 e 68.
- Bahn, S. R.; Jacobsen, K. W. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Computing in Science Engineering*, v. 4, n. 3, p. 56–66, May 2002. ISSN 1558-366X. Citado na página 75.
- BATOS, C. M. O. de. Método de hartree-fock. *Seminário*, nov 2015. Disponível em: <<http://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2015-2%20SFI5814%20Atomicamolecular/Seminario%20-%20Carlos%20-%20Hartree-Fock.pdf>>. Citado na página 19.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Citado na página 38.
- BOYS, S. F.; EGERTON, A. C. Electronic wave functions - i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1950.0036>>. Citado na página 46.
- BRUM, J. A. Estrutura de bandas. *Notas de Aula*, 2010. Disponível em: <https://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/F888_JAB_1s2010_P3_cap8.pdf>. Citado 4 vezes nas páginas 55, 56, 61 e 66.
- BURKE, K. *The ABC of DFT*. [S.l.]: Rutgers University, 2007. Citado 9 vezes nas páginas 13, 20, 21, 22, 31, 32, 34, 36 e 39.
- BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4704546>>. Citado na página 20.
- BYRON, F.; FULLER, R. *Mathematics of Classical and Quantum Physics*. [S.l.]: Dover Publications, 1992. v. 1-2. 229–232 p. ISBN 9780486671642. Citado na página 44.

- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, scielo, v. 36, p. 1318–1343, 12 2006. ISSN 0103-9733. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332006000700035&nrm=iso>. Citado na página 38.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. Citado na página 37.
- DION, M. et al. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 246401, Jun 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 22 e 40.
- FAZZIO, A.; VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004. ISBN 9788588325166. Citado 3 vezes nas páginas 19, 36 e 37.
- FERMI, E. Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali. *Il Nuovo Cimento*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 3, p. 157–166, mar. 1934. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf02959829>>. Citado na página 49.
- GAVRILENKO, V. I. *Optics of Nanomaterials*. [S.l.]: Jenny Stanford Publishing, 2016. ISBN 9781466511729. Citado na página 34.
- GENERALIC, E. *Face-centered cubic lattice*. 2018. <<https://glossary.periodni.com>>. Citado na página 60.
- GROß, A. *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN 9783540689690. Disponível em: <<https://www.springer.com/gp/book/9783540689669>>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 63, 64 e 65.
- HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 43, p. 1494–1497, Nov 1979. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>>. Citado na página 51.
- HASSANI, S. *Mathematical Physics: A Modern Introduction to Its Foundations*. Springer International Publishing, 2013. ISBN 9783319011950. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=uRa4BAAQBAJ>>. Citado na página 57.
- HELLMANN, H. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 3, n. 1, p. 61–61, 1935. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1749559>>. Citado na página 49.
- HERMANN, J.; DISTASIO, R.; TKATCHENKO, A. First-principles models for van der waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications. *Chemical reviews*, v. 117, 03 2017. Citado na página 40.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 30.

IBACH, H.; LÜTH, H. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. (Advanced texts in physics). ISBN 9783540938040. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=qjxv68JFe3gC>>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 60.

JUNQUERA, J.; COHEN, M. H.; RABE, K. M. Nanoscale smoothing and the analysis of interfacial charge and dipolar densities. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 21, p. 213203, may 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F19%2F21%2F213203>>. Citado na página 76.

KITTEL, C.; MCEUEN, P.; SONS, J. W. . *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Limited, 2018. ISBN 9781119454168. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=S3gAugEACAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 73.

KLIMES, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Van der waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 83, p. 195131, May 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.195131>>. Citado na página 41.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 3 vezes nas páginas 35, 36 e 38.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 38.

LEE, K. et al. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 081101, Aug 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.081101>>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 40.

MARDER, M. *Condensed Matter Physics*. Wiley, 2010. ISBN 9780470949948. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ijloadAt4BQC>>. Citado 7 vezes nas páginas 13, 53, 54, 56, 57, 58 e 62.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995. Citado 4 vezes nas páginas 13, 20, 21 e 38.

NOGUEIRA, F.; CASTRO, A.; MARQUES, M. A tutorial on density functional theory. *A Primer in Density Functional Theory*, v. 620, p. 218–256, 01 2008. Citado 3 vezes nas páginas 49, 51 e 52.

ODASHIMA, M.; CAPELLE, K. Empirical analysis of the lieb-oxford bound in ions and molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 108, 11 2008. Citado na página 39.

- OLIVEIRA, A. J. S. *Estudos de diferentes pseudopotenciais de norma conservada em cálculo de espalhamento de elétrons por molécula*. 107 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 49.
- PEDROZA, A. C. *Teoria do Funcional da Densidade - Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica*. 2016. Citado 9 vezes nas páginas 20, 21, 27, 33, 35, 36, 38, 39 e 40.
- PEDROZA, A. C. Teoria de muitos elétrons. *Notas de Aula*, 2017. Citado na página 28.
- PEDROZA, A. C.; CORREA, E.; PEDROZA, L. S. Investigation of the van der waals density functional with new exchange functionals of the perdew-burke-ernzerhof type. *Artigo Submetido*, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 11, 22 e 71.
- PEDROZA, L. S. *Desenvolvimento de novas aproximações para simulações ab-initio*. Tese (Doutorado), 2010. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 72.
- PEDROZA, L. S.; SILVA, A. J. R. da; CAPELLE, K. Gradient-dependent density functionals of the perdew-burke-ernzerhof type for atoms, molecules, and solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 201106, May 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.201106>>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 71.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado na página 38.
- PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 136406, Apr 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>>. Citado na página 39.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, p. 13244–13249, Jun 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>>. Citado na página 71.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 8800–8802, Jun 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>>. Citado na página 40.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. Citado na página 37.
- POSTNIKOV, A. Practical implementation of dft and hf calculation schemes. *Lectures on the Density Functional Theory*, v. 4, 2007. Disponível em: <<https://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Lectures/DFT-4.pdf>>. Citado 9 vezes nas páginas 13, 15, 45, 46, 47, 49, 50, 51 e 52.

- POSTNIKOV, A. Thomas-fermi method. *Lectures on the Density Functional Theory*, v. 1, 2007. Disponível em: <<https://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Lectures/DFT-1.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 44.
- POSTNIKOV, A. Total energy as functional of electron density. *Lectures on the Density Functional Theory*, 2007. Disponível em: <<https://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Lectures/DFT-3.pdf>>. Citado na página 36.
- RIVERO, P. et al. Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for dft calculations. *Computational Materials Science*, v. 98, p. 372–389, 2015. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614007940>>. Citado 7 vezes nas páginas 14, 15, 72, 73, 81, 82 e 83.
- SCHOFIELD, A. Non-fermi liquids. *Contemporary Physics*, v. 40, p. 95, 03 1999. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 54.
- SHOLL, D.; STECKEL, J. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009. ISBN 9780470447703. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=Q8iNmtswLWYC>>. Citado 5 vezes nas páginas 14, 63, 64, 65 e 66.
- SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 36, p. 57–64, Jul 1930. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.57>>. Citado na página 45.
- SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab-initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, mar 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F14%2F11%2F302>>. Citado na página 71.
- TOFFOLI, H. Lecture iv : The hartree-fock method. November 2012. Disponível em: <<http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741-lectures/lecture-04.pdf>>. Citado na página 28.
- TOFFOLI, H. Lecture viii : The pseudopotential. November 2012. Disponível em: <<http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741-lectures/lecture-08.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 51.
- TOFFOLI, H. The many-body hamiltonian and the functional derivative - dft lectures. November 2012. Disponível em: <<http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741-lectures/lecture-03.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 30.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>>. Citado na página 51.
- WACKER, A. *An Introduction to the Concept of Band Structure*. 2018. Disponível em: <<http://www.teorfys.lu.se/staff/Andreas.Wacker/Scripts/index.html>>. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.
- ZETTILI, N. *Quantum Mechanics: concepts and applications*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. ISBN 978-0-470-02678-6. Citado na página 26.

ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, p. 890–890, Jan 1998. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.890>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 71.