

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Günther Luft Cardoso

**ADSORÇÃO DE CLUSTER DE OURO EM MATERIAIS  
BIDIMENSIONAIS**

Santa Maria, RS  
2017



**Günther Luft Cardoso**

**ADSORÇÃO DE CLUSTER DE OURO EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

ORIENTADOR: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Cardoso, Günther  
Adsorção de Cluster de Ouro em Materiais  
Bidimensionais / Günther Cardoso.- 2017.  
112 f.; 30 cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Física, RS, 2017

1. Catálise 2. Teoria do Funcional da Densidade 3.  
Propriedades Eletrônicas 4. Propriedades Estruturais 5.  
Materiais Bidimensionais I. Piquini, Paulo Cesar II.  
Título.

---

©2017

Todos os direitos autorais reservados a Günther Luft Cardoso. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: gunther-luft@hotmail.com





**Günther Luft Cardoso**

**ADSORÇÃO DE CLUSTER DE OURO EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

**Aprovado em 31 de julho de 2017:**

---

**Paulo Cesar Piquini, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)**

---

**Cláudia Lange dos Santos, Dra. (UNIFRA)**

Santa Maria, RS  
2017



## DEDICATÓRIA

*À minha mãe*



## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente à minha mãe Ilse, que nunca poupou esforços para me fornecer o que eu sempre precisei, tanto no sentido afetivo quanto em recursos para os meus estudos. Este trabalho não existiria sem o seu esforço. Agradeço à minha namorada Luísa, por estar sempre do meu lado e por ajudar a melhorar este trabalho.*

*Agradeço também ao meu orientador, Paulo Cesar Piquini, por aceitar trabalhar comigo, pela paciência, conhecimento e disponibilidade que teve durante os dois anos de realização deste trabalho.*

*Agradeço a todos os meus amigos, Daniel, Diego, Ronan, Pablo, Matheus e Antônio. Agradeço aos meus padrinhos, Vera e Carlos. Agradeço também a todo o pessoal do LEELMAT, especialmente a Caroline, Aline, Guilherme e Eduardo, que me ensinaram a utilizar os programas necessários nesta dissertação e me ajudaram a resolver problemas.*

*Agradeço a todos os membros da banca, professores Lúcio, Cláudia e Leandro. Agradeço a CAPES e ao CNPq pela bolsa, e ao CENAPAD pelos recursos computacionais. Por último, agradeço a coordenação da Pós-Graduação em Física, pela ajuda durante toda a duração do mestrado.*



*I don't know anything, but I do know that everything is interesting if you go into it deeply enough.*

*(Richard Phillips Feynman)*





## RESUMO

### ADSORÇÃO DE CLUSTER DE OURO EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

AUTOR: Günther Luft Cardoso  
ORIENTADOR: Paulo Cesar Piquini

Neste trabalho estudamos a interação do cluster de ouro  $Au_{34}$  com diferentes materiais bidimensionais. Clusters de Au, diferentemente do seu comportamento na forma macroscópica, são reativos quimicamente. Sua utilização requer a deposição em substratos. Os materiais bidimensionais escolhidos como substrato foram o grafeno, o disseleneto de tungstênio e o nitreto de boro. Além disto, estudamos a interação do cluster de  $Au_{34}$  com o grafeno com defeito (vacância) e o grafeno funcionalizado por tiofenol. Estes materiais foram escolhidos devido às diferenças entre as suas propriedades físicas e, sobretudo, na facilidade em que se pode obter monocamadas destes materiais. O grafeno funcionalizado por tiofenol foi utilizado pois verifica-se experimentalmente que este material é um bom catalisador, e é eficiente em ancorar os clusters de ouro, evitando a aglomeração destes em agregados de menor razão superfície/volume, o que diminui a eficiência das reações químicas que necessitam catalisador. O cluster de ouro escolhido possui 34 átomos pois este é um dos números mágicos para clusters deste elemento. A configuração mais estável para este cluster de ouro possui simetria  $C_3$ , com o diâmetro em torno de 0,8 nm. Todos os cálculos foram feitos utilizando a teoria do funcional da densidade dentro da aproximação do gradiente generalizado para o funcional de troca e correlação, como implementado no programa computacional VASP. Determinamos as energias de ligação, as distorções estruturais, as trocas de carga entre os sistemas interagentes e analisamos as estruturas eletrônicas através das densidades de estados. Nossos resultados indicam que o cluster de ouro praticamente não interage com as folhas de grafeno e nitreto de boro. As interações do cluster com o grafeno funcionalizado por tiofenol e com o disseleneto de tungstênio mostraram as maiores energias de ligação, enquanto a interação com o grafeno com defeito (vacância) apresenta uma energia de ligação intermediária. Os sítios ativos para as reações eletrofílicas e nucleofílicas estão localizados nos átomos de ouro, com os sítios ativos no substrato sendo inativados por impedimentos estéricos. Os sistemas quimicamente ativos, com os clusters de ouro fixados no substrato e um comportamento anfotérico, apresentam diferentes valores de gap de energia, permitindo a sua utilização em diferentes ambientes químicos.

**Palavras-chave:** Cluster. Materiais Bidimensionais. Energia de Ligação. Catálise.



## ABSTRACT

### ADSORPTION OF GOLD CLUSTER IN TWO-DIMENSIONAL MATERIALS.

AUTHOR: Günther Luft Cardoso

ADVISOR: Paulo Cesar Piquini

In this work, we studied the interaction of  $Au_{34}$  gold cluster with different two-dimensional materials. Au clusters, differently of their macroscopic form, are chemically reactive. Their use requires substrates. The two-dimensional materials chosen as substrates were graphene, tungsten diselenide and boron nitride. Besides this, we studied the interaction of  $Au_{34}$  cluster with defective graphene (vacancy) and thiophenol functionalized graphene. These materials were chosen due the differences among their physical properties, and the facility one can obtain monolayers out of these materials. The thiophenol functionalized graphene were utilized because it is experimentally verified that this material is a good catalyst, and it is efficient to anchor gold clusters, avoiding them to agglomerate in aggregates with lower surface/volume ratio, fact that diminishes the efficiency of chemical reactions that needs catalysts. The gold cluster chosen possess 34 atoms because this is one of the magical numbers for cluster of this element. The most stable configuration for this gold cluster has  $C_3$  symmetry, with diameter around of 0.8 nm. All calculations were performed using the density functional theory with the gradient generalized approximation for the exchange and correlation functional, as implemented in the code VASP. We determined the bond energies, structural distortions and charge exchange between the interacting systems and analyzed the electronic structures through their density of states. Our results indicates that the gold cluster practically don't interact with the graphene and boron nitride sheets. The interactions of cluster with thiophenol functionalized graphene and tungsten diselenide showed higher bond energies, while the interactions with defective graphene showed intermediate bond energy. The active sites for electrophilic and nucleophilic reactions are localized in the gold atoms, with active sites in the substrate being inactive due steric hindrance. The chemically active systems, with the gold clusters attached in the substrate and amphoteric behavior presents different values of energy gap, allowing their use in different chemical environments.

**Keywords:** Cluster. Bidimensional Material. Bond Energy. Catalysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Reação de alcino com ácido tetracloroaurico, resultando em duas moléculas de cetona como produto principal. ....	25
Figura 1.2 – Principais reações envolvendo nanopartículas de ouro em catálise heterogênea. ....	26
Figura 1.3 – Oxidação do CO em função do tamanho das nanopartículas de ouro. ...	26
Figura 1.4 – Diâmetro das partículas de ouro desprotegidas em função do tempo. ...	27
Figura 1.5 – Comparação da quantidade percentual de glicose oxidada em função do tempo para partículas de ouro desprotegidas (gold-sol) e partículas de ouro protegidas (Au/C). ....	28
Figura 1.6 – Molécula de tiofenol. ....	29
Figura 1.7 – a) Absorbância em função do tempo durante a reação de redução do 4-nitrofenol em 4-aminofenol; b) Menos o logaritmo da concentração do reagente dividida pela concentração inicial do reagente em função do tempo, para a reação de redução de 4-nitrofenol em 4-aminofenol. ....	30
Figura 1.8 – Ilustração dos diversos materiais formados a partir do grafeno. ....	31
Figura 1.9 – Estrutura de bandas do grafeno. ....	32
Figura 1.10 – (A) Resistividade em função da tensão $V_g$ , onde as curvas com maior pico representam temperaturas menores (respectivamente, 5, 70 e 300 K. (B) Condutividade em função da tensão $V_g$ , para amostra com 70 K. (C) Coeficiente Hall em função da tensão $V_g$ , para amostra em 5 K. (D) Dependência da concentração de portadores em função da temperatura, onde os círculos abertos representam filmes monocamadas, quadrados abertos representam poucas camadas e quadrados fechados representam filmes multicamadas. ....	33
Figura 1.11 – Estrutura do $WSe_2$ . ....	34
Figura 1.12 – Estrutura de bandas do seleneto de tungstênio. ....	34
Figura 1.13 – Comparação entre a estrutura do grafeno (a) e do nitreto de boro (b), juntamente com as distâncias entre os átomos da rede e as distâncias entre as camadas. ....	35
Figura 1.14 – Estrutura de bandas do nitreto de boro. ....	36
Figura 3.1 – Estrutura do cluster de ouro com 34 átomos. ....	68
Figura 3.2 – Estrutura mais estável do cluster de ouro com 34 átomos, vista de frente (figura da esquerda) e de cima (figura da direita), juntamente com os valores do diâmetro do cluster. ....	69
Figura 3.3 – Estrutura de bandas do grafeno. A linha em vermelha representa a energia de Fermi. ....	70
Figura 3.4 – Estrutura do grafeno com 128 átomos, juntamente com as dimensões da célula unitária. ....	71
Figura 3.5 – Distância entre dois átomos de carbono no grafeno. ....	71
Figura 3.6 – Cluster de ouro e grafeno, antes da otimização. ....	72
Figura 3.7 – Cluster de ouro e o grafeno. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização. ....	72
Figura 3.8 – Estrutura de bandas do nitreto de boro. A linha vermelha representa a energia de Fermi. ....	73
Figura 3.9 – Estrutura do nitreto de boro com 128 átomos, juntamente com as dimen-	

sões da célula unitária. ....	74
Figura 3.10 – Distância entre dois átomos de nitrogênio no nitreto de boro. ....	74
Figura 3.11 – Cluster de ouro e o nitreto de boro, antes da otimização. ....	75
Figura 3.12 – Cluster de ouro e o nitreto de boro. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização. ....	75
Figura 3.13 – Estrutura de bandas do disseleneto de tungstênio. A linha em vermelho representa a energia de Fermi. ....	76
Figura 3.14 – Estrutura do disseleneto de tungstênio com 144 átomos, juntamente com as dimensões da célula unitária. ....	77
Figura 3.15 – Distância entre átomos de selênio no disseleneto de tungstênio. ....	77
Figura 3.16 – Cluster de ouro e o disseleneto de tungstênio, antes da otimização. ....	78
Figura 3.17 – Cluster de ouro e o disseleneto de tungstênio. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização. ....	78
Figura 3.18 – Grafeno com defeito (vacância). ....	79
Figura 3.19 – Cluster de ouro e o grafeno com defeito. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização. ....	80
Figura 3.20 – Grafeno funcionalizado por tiofenol. ....	81
Figura 3.21 – Cluster de ouro com grafeno funcionalizado por tiofenol. ....	81
Figura 3.22 – Distribuição radial dos átomos de ouro no cluster em função da distância do centro de massa. Em preto, distribuição radial dos átomos de ouro antes da otimização. As linhas coloridas representam a distribuição radial dos átomos de ouro depois da interação do cluster com o substrato, para os diferentes substratos. ....	83
Figura 3.23 – Diferença entre as densidades de carga para o sistemas ouro/grafeno funcionalizado por tiofenol, respectiva a isosuperfície $0.01e^{-1}\text{Å}^{-3}$ . ....	84
Figura 3.24 – Diferença entre as densidades de carga da isosuperfície $0.001e^{-1}\text{Å}^{-3}$ para os sistemas: a) ouro/grafeno funcionalizado; b) ouro/disseleneto de tungstênio. ....	85
Figura 3.25 – Diferença entre as densidades de carga da isosuperfície $0.0001e^{-1}\text{Å}^{-3}$ para os sistemas: a) ouro/grafeno com defeito; b) ouro/grafeno; c) ouro/nitreto de boro. ....	85
Figura 3.26 – Densidade de estados do cluster de ouro não interagente. a) densidade de estados total; b) densidade de estados de cada uma das bandas do cluster de ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi. ....	87
Figura 3.27 – Densidade de estados do sistema ouro+grafeno. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do carbono; c) densidades de estados de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi. ....	88
Figura 3.28 – Densidade de estados do sistema ouro+nitreto de boro. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do nitrogênio; c) densidade de estados da banda p do boro; d) densidades de estados das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi. ....	89
Figura 3.29 – Densidade de estados do sistema ouro+seleneto de tungstênio. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do selênio (as bandas s e d foram omitidas); c) densidades de estados de todas as bandas do tungstênio. d) densidades de estados de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi. ....	89
Figura 3.30 – Densidade de estados por átomo do sistema ouro+disseleneto de tungstênio. ....	

	tênio. a) densidades de estados do selênio divididas pelo número de átomos de selênio (96); b) densidades de estados do tungstênio divididas pelo número de átomos de tungstênio (48); c) densidades de estados do ouro divididas pelo número de átomos de ouro (34). A linha tracejada representa a energia de Fermi. ....	90
Figura 3.31	– Densidade de estados do sistema ouro+grafeno funcionalizado. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do carbono; c) densidades de estado de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi. As densidades de estados do hidrogênio e do enxofre não foram mostradas por serem pouco relevantes. ....	90
Figura 3.32	– Densidade de estados por átomo do sistema ouro+grafeno funcionalizado. a) densidades de estados do átomo de enxofre; b) densidades de estados do hidrogênio divididas pelo número de átomos de hidrogênio (4); c) densidades de estados do carbono divididas pelo número de átomos de carbono (134); e) densidade de estados do ouro divididas pelo número de átomos de ouro (34). A linha tracejada representa a energia de Fermi. ....	91
Figura 3.33	– Densidade de estados do sistema ouro+grafeno com defeito. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do carbono; c) densidades de estados de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi. ....	91
Figura A.1	– Funções de onda em um cristal para: (a) elétrons mais internos, (b) elétrons de valência. Os elétrons de valência possuem função de onda não nula nas regiões intersticiais, possuindo comportamento parecido com o de uma onda plana .....	101
Figura A.2	– Superfícies equipotenciais, onde a figura da esquerda representa um potencial real, e a figura da direita representa a aproximação utilizada no método celular .....	102





## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Espécies químicas que formam os orbitais HOMO e LUMO para todos os sistemas ouro+substrato e para o cluster de ouro não interagente, bem como o valor do gap de energia destes sistemas.....	86
Tabela 3.2 – Energia de ligação para todos os sistemas ouro/substrato. ....	92



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>APW</i>	Augmented Plane Wave
<i>BLYP</i>	Becke, Lee-Yang-Parr
<i>B3LYP</i>	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
<i>DFT</i>	Density Functional Theory
<i>GGA</i>	Generalized Gradient Approximation
<i>LDA</i>	Local Density Approximation
<i>OPW</i>	Orthogonalized Plane Wave
<i>PBE</i>	Perdew, Burke, Ernzerhof
<i>VASP</i>	Vienna Ab Initio Simulation Package



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
1.1	PROPRIEDADES DE CLUSTERS DE OURO	24
1.2	INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM GRAFENO FUNCIONALIZADO POR TIOFENOL	28
1.3	MATERIAIS BIDIMENSIONAIS	31
1.3.1	<b>Grafeno</b>	31
1.3.2	<b>Disseleneto de Tungstênio</b>	33
1.3.3	<b>Nitreto de Boro</b>	35
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>37</b>
2.1	PRIMEIROS PRINCÍPIOS	37
2.1.1	<b>A equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos</b>	37
2.1.2	<b>Aproximação de Born e Oppenheimer</b>	38
2.1.3	<b>Método de Hartree</b>	40
2.1.4	<b>Método de Hartree-Fock</b>	42
2.1.5	<b>Método de Thomas e Fermi</b>	43
2.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	45
2.2.1	<b>Teoremas</b>	45
2.2.2	<b>Equações de Kohn-Sham</b>	47
2.2.3	<b>Sistemas com polarização de spin</b>	49
2.2.4	<b>Funcionais de Troca e Correlação: Aproximação da Densidade Local (LDA)</b>	50
2.2.5	<b>Funcionais de Troca e Correlação: Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)</b>	52
2.3	PROJECTOR AUGMENTED WAVE - PAW	54
2.3.1	<b>Definições</b>	54
2.3.2	<b>Valores Esperados</b>	57
2.3.3	<b>Densidade</b>	58
2.3.4	<b>Contribuições Semi-locais</b>	58
2.3.5	<b>Contribuições Não-locais</b>	59
2.3.6	<b>Equação de Kohn-Sham Transformada</b>	62
2.4	A EQUAÇÃO DE DIRAC	63
2.4.1	<b>Equação Escalar-Relativística</b>	64
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>67</b>
3.1	METODOLOGIA	67
3.2	CLUSTER DE OURO	68
3.3	ENERGIA DE ADSORÇÃO DE CLUSTER DE OURO COM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS	69
3.3.1	<b>Grafeno</b>	69
3.3.2	<b>Interação do Cluster de Ouro com o Grafeno</b>	72
3.3.3	<b>Nitreto de Boro</b>	73
3.3.4	<b>Interação do Cluster de Ouro com o Nitreto de Boro</b>	75
3.3.5	<b>Disseleneto de Tungstênio</b>	76
3.3.6	<b>Interação do Cluster de Ouro com o Disseleneto de Tungstênio</b>	78
3.3.7	<b>Grafeno com Defeito (Vacância)</b>	79
3.3.8	<b>Interação do Cluster de Ouro com o Grafeno com Defeito (Vacância)</b>	79

3.3.9	<b>Grafeno Funcionalizado por Tiofenol</b> .....	80
3.3.10	<b>Interação do Cluster de Ouro com o Grafeno Funcionalizado por Tiofenol</b> .....	81
3.4	DISTRIBUIÇÃO RADIAL DOS ÁTOMOS DE OURO NO CLUSTER .....	82
3.5	DENSIDADES DE CARGA .....	84
3.6	DENSIDADES DE ESTADOS .....	86
3.7	CONCLUSÃO .....	92
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE A – TÓPICOS EM FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO</b> .....	<b>97</b>
A.1	INTRODUÇÃO .....	97
A.1.1	<b>Redes de Bravais</b> .....	97
A.1.2	<b>Rede Recíproca</b> .....	98
A.1.3	<b>Teorema de Bloch</b> .....	99
A.1.4	<b>Comportamento das Funções de Onda dos Elétrons de Valência</b> .....	100
A.1.5	<b>O Método Celular</b> .....	102
A.1.6	<b>Método de Onda Plana Ampliada (APW)</b> .....	103
A.1.7	<b>Método da Onda Plana Ortogonalizada (OPW)</b> .....	104
A.1.8	<b>Pseudopotenciais</b> .....	105
	<b>APÊNDICE B – PROJECTOR AUGMENTED WAVE -PAW (MAIS INFORMAÇÕES)</b> .....	<b>107</b>
B.1	INTRODUÇÃO .....	107
B.1.1	<b>O Hamiltoniano</b> .....	107
B.1.2	<b>Forças</b> .....	108
B.1.3	<b>Ondas Parciais AE e Ondas Parciais PS</b> .....	109
B.1.4	<b>Densidades de Caroço</b> .....	111
B.1.5	<b>Termo de Correção</b> .....	112

## 1 INTRODUÇÃO

De todas as propriedades interessantes inerentes à substância ouro, as suas propriedades catalíticas sem dúvida são as mais inesperadas. O oposto disto, sua inércia em ambientes quimicamente hostis, foi o que fez com que fosse conferido alto valor no comércio deste material. O ouro sempre foi um material capaz de resistir ao tempo, e suas interessantes propriedades catalíticas só começaram a ser observadas, de fato, nas últimas décadas.

O ouro, da maneira em que é usualmente comercializado, em sua fase bulk, é inerte. Apenas quando seu tamanho é diminuído, de modo que suas dimensões atinjam a escala nanométrica, é que suas propriedades catalíticas aparecem. Essa mudança em suas propriedades se deve, essencialmente, ao drástico aumento da razão superfície/volume das partículas. E são justamente os átomos da superfície do material os responsáveis por sua reatividade, devido ao fato de que estes átomos realizam menos ligações químicas que os átomos no interior do material.

O mecanismo de formação de nanopartículas em fase líquida pode ser entendido através da minimização da energia de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s, \quad (1.1)$$

onde  $\Delta\mu_s$  é a energia livre de Gibbs superficial, dada por  $4\pi r^2\gamma$ , onde  $\gamma$  é a energia superficial por unidade de área. O termo  $\Delta\mu_v$  é a energia livre de Gibbs para uma partícula de raio  $r$  dado por:

$$\Delta\mu_v = \frac{3}{4}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (1.2)$$

e

$$\Delta G_v = -\frac{KT}{\Omega} \ln \frac{C}{C_0}, \quad (1.3)$$

onde  $C$  é a concentração do soluto,  $C_0$  é a solubilidade,  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\Omega$  é o volume atômico. Desta forma, o processo só será espontâneo se  $C > C_0$ . Quando isto ocorrer, para uma dada temperatura, existirá um raio mínimo para a formação das nanopartículas, de modo a reduzir a energia livre de Gibbs até valores negativos. Quando as nanopartículas são formadas, elas se tornam centros de nucleação, que formarão partículas ainda maiores de modo a minimizar a sua energia superficial, diminuindo ainda mais a energia de Gibbs (RÓZ et al., 2015).

Deste modo, as nanopartículas de ouro (também chamados de clusters de ouro) precisam de alguma substância que as estabilize, de modo a manter a alta razão superfície/volume das partículas. Uma maneira de conseguir isto é ancorando as nanopartículas em algum suporte (catálise heterogênea). O suporte age diminuindo a alta energia super-



ficial das nanopartículas, diminuindo a energia total do sistema, ou seja, a diferença entre a energia do sistema interagente suporte+nanopartícula é menor do que quando os dois sistemas se encontram separados. O quanto essa energia diminui é um dos focos deste trabalho.

Para fazer isso é necessário utilizar algum substrato específico para comparação. O substrato escolhido por nós foi o proposto por Ren e colaboradores (REN et al., 2015). Neste trabalho, os autores sintetizaram grafeno funcionalizado por tiofenol, e depositaram nanopartículas de ouro neste substrato. O catalisador proposto pelos autores é eficiente em muitos tipos de reações, e esta eficiência não diminui com o tempo. Mais do que isto, este catalisador, depois de passar por processos de filtragem, pode ser reutilizado várias vezes.

Realizamos testes envolvendo interação de clusters de ouro com 34 átomos em 5 substratos diferentes: o grafeno funcionalizado por tiofenol, o grafeno, o disseleneto de tungstênio, o nitreto de boro hexagonal e o grafeno com defeito (deleção). Escolhemos estes materiais por possuírem propriedades físicas e químicas diferentes um dos outros. E também podemos verificar como os defeitos na superfície dos materiais influenciam na interação com as nanopartículas de ouro.

A seguir, faremos uma breve revisão sobre as propriedades catalíticas de clusters de ouro, bem como nas propriedades dos diferentes materiais bidimensionais utilizados neste trabalho. O restante do trabalho está dividido em duas partes: a primeira parte trata dos métodos matemáticos que fornecem, de uma maneira geral, um entendimento dos métodos implementados no código VASP, utilizado neste trabalho. Na segunda parte do trabalho apresentamos nossos cálculos e fazemos uma discussão sobre os resultados.

## 1.1 PROPRIEDADES DE CLUSTERS DE OURO

O ouro, na sua fase bulk, é quimicamente inerte. É esta a propriedade que conferiu alto valor nesta substância ao longo dos anos, permitindo a confecção de joias e ornamentos altamente duráveis. No entanto, o sucesso da utilização de elementos químicos vizinhos do ouro na tabela periódica, a platina e o mercúrio, em catálise homogênea, fez naturalmente com que a comunidade científica se perguntasse acerca da possibilidade de utilizar o ouro em catálise. A primeira aplicação de ouro em catálise homogênea foi reportada em 1976, em uma reação de alcinos com uma solução de ácido tetracloroaurico e metanol, resultando em cetonas, conforme figura 1.1 (HADFIELD, 2012 apud NORMAN; PARR; THOMAS, 1976).

Nas décadas de 80 e 90, poucas reações envolvendo o ouro em catálise homogênea foram reportadas. A partir do ano de 2000, devido sobretudo a queda no preço do ouro, foi retomada a pesquisa em torno das propriedades catalíticas desta substância,

sendo reportadas milhares de reações até o ano de 2012, evidenciando o ouro como um material extremamente promissor na utilização em catálise em diversas reações químicas (HADFIELD, 2012).

A aplicação de nanopartículas de ouro em catálise heterogênea foi reportada pela primeira vez em 1987. Haruta (LUO, 2014 apud HARUTA et al., 1987) relatou uma reação de oxidação de monóxido de carbono (CO) em baixas temperaturas (incluindo temperaturas muito abaixo de 0°C). O ouro mostrou excepcional performance neste tipo de reação, com nanopartículas menores de 5 nm depositadas em substratos de óxidos. A figura 1.2 mostra algumas reações de catálise heterogênea com a utilização de nanopartículas de ouro. Quando catalisadores diferentes do ouro são utilizados, estas reações acontecem apenas em temperaturas mais altas (LUO, 2014).

No entanto, nanopartículas de ouro sozinhas não são suficientes para a utilização de maneira eficiente em catálise. Haruta (LUO, 2014 apud HARUTA, 1997) mostrou que os métodos de deposição de nanopartículas de ouro em substrato de  $TiO_2$  influenciam na eficiência das reações. Os métodos de deposição que resultam em uma maior interação entre as nanopartículas de ouro e o substrato (método de deposição-precipitação) resultam em um melhor catalisador nas reações de oxidação de CO.

O tamanho das nanopartículas de ouro também exerce influência na eficiência da reação. Haruta (HARUTA, 2003) testou reações de oxidação de CO em substrato de  $Au/TiO_2$  em função do tamanho das nanopartículas, obtendo um pico de eficiência para partículas de cerca de 3 nm, conforme pode ser visto a figura 1.3.

Figura 1.1 – Reação de alcino com ácido tetracloroaurico, resultando em duas moléculas de cetona como produto principal.

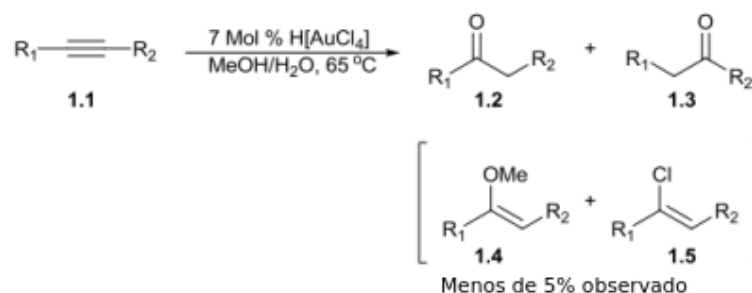
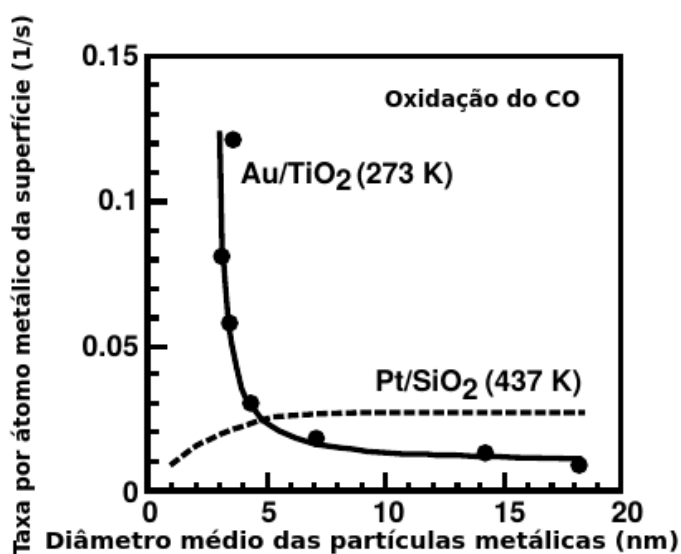


Figura 1.2 – Principais reações envolvendo nanopartículas de ouro em catálise heterogênea.

Type of reaction	Reactant	Temperature (K)	Support	Notes	Ref.
Complete oxidation	CO	200–400	Be(OH) <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc.	acidic metal oxides are excluded as a support.	51, 17, 19, 44, 105
	HCHO	300–450	TiO <sub>2</sub>	regenerable by sun light	119
	CH <sub>3</sub> OH	300–450	TiO <sub>2</sub>	regenerable by sun light	119
	CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	450–650	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	as active as Pd, Pt catalysts	84, 85
	trimethylamine	330–500	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	commercialized for odor eater	86
Oxidative decomposition	chlorofluorocarbon	550–823	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub> for HCN Eynthesis	108, 109
	o-chlorophenol	450–550	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	integrated with Pt/SnO <sub>2</sub> + Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110
	dioxin	400–500	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	integrated with Pt/SnO <sub>2</sub> + Ir/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110
Reduction or decomposition of NO <sub>x</sub>	NO + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	450–800	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	to N <sub>2</sub> , mixed with Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96–98
	N <sub>2</sub> O (+ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)	500–	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	to N <sub>2</sub>	101
Oxidation or Reduction of CO <sub>x</sub>	CO + H <sub>2</sub> O	400–500	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>	to CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	102–104
	CO + 2H <sub>2</sub>	400–500	ZnO	to methanol	92
	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub>	400–500	ZnO	to methanol	92, 93
	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub>	400–500	TiO <sub>2</sub>	to CO	92
Selective oxidation	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	300–500	TiO <sub>2</sub> (anatase), Ti-SiO <sub>2</sub>	to propylene oxide	46, 53–59
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	300–400	TiO <sub>2</sub> (anatase)	to acetone	46
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	300–400	TiO <sub>2</sub> (anatase)	to butanol	46
	glycols	room temp.	activated carbon	to α-hydroxy acids, liquid phase	35, 94, 95
Selective hydrogenation	CH≡CH	400–500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	to ethylene	88
	CH <sub>2</sub> =CH–CH=CH <sub>2</sub>	400–500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	to butenes	9, 10, 87
	crotonaldehyde	500–550	ZnO	to crotyl alcohol	90
	acrolein	513–593	ZrO <sub>2</sub>	to allyl alcohol	91
Hydrochlorination	CH≡CH	373–393	AuCl <sub>3</sub> /activated carbon	to vinyl chloride	107

Fonte: (HARUTA, 2003)

Figura 1.3 – Oxidação do CO em função do tamanho das nanopartículas de ouro.



Fonte: (HARUTA, 2003)

Para exemplificar a necessidade da utilização de algum substrato, pode-se analisar o trabalho de Comotti e colaboradores (COMOTTI et al., 2004). Neste trabalho, foi testada a eficiência na oxidação da glicose utilizando nanopartículas de ouro protegidas por carbono e desprotegidas. As nanopartículas desprotegidas foram sintetizadas a partir da redução de  $HAuCl_4$  na presença de glicose, apresentando diâmetro inicial médio de 3.6 nm. Nos primeiros 200 segundos de reação, o catalisador foi responsável pela oxidação de 21% da glicose, diminuindo a eficiência em tempos posteriores. Isto aconteceu devido ao fato de que as nanopartículas, na ausência de um suporte, coalescem formando nanopartículas maiores, diminuindo a área superficial e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência na catálise de reações químicas. O diâmetro das nanopartículas em função do tempo podem ser vistas nas figuras 1.4.

No mesmo artigo, foi feita uma comparação entre a oxidação de glicose entre o ouro desprotegido e o ouro protegido por carbono. A quantidade percentual na oxidação da glicose apenas são iguais nos primeiros 100 segundos, conforme pode ser visto na figura 1.5. Após este intervalo de tempo, a catálise promovida por partículas de ouro protegidas mantiveram uma alta eficiência na porcentagem de conversão por um longo período de tempo, ao contrário das partículas de ouro desprotegidas.

Figura 1.4 – Diâmetro das partículas de ouro desprotegidas em função do tempo.

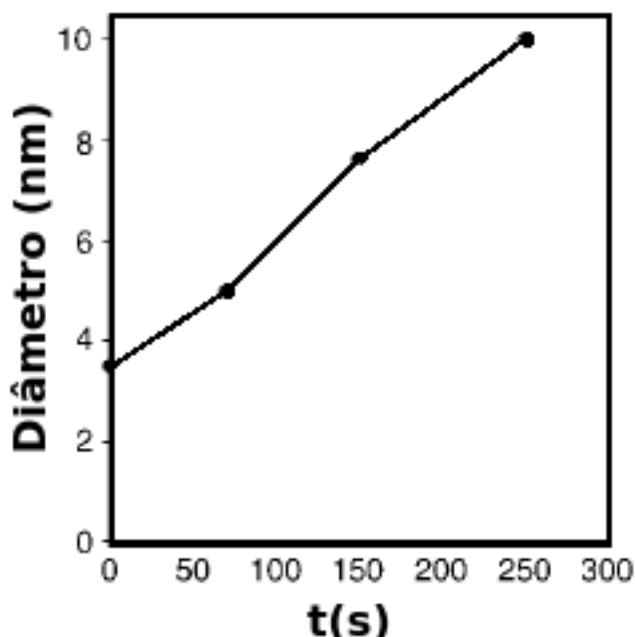
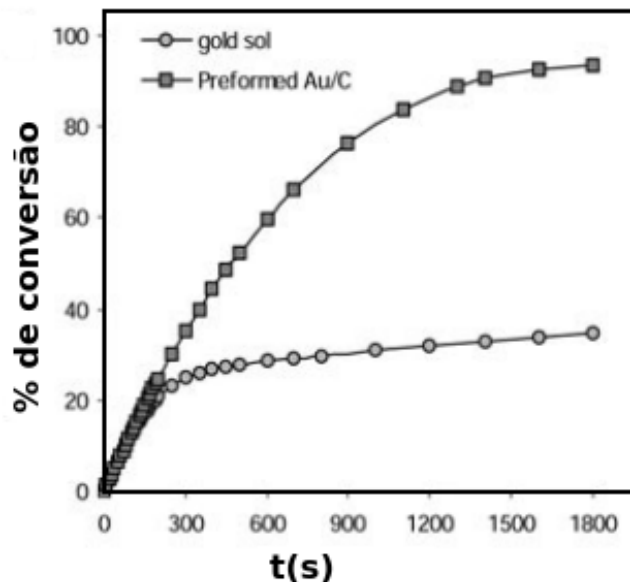


Figura 1.5 – Comparação da quantidade percentual de glicose oxidada em função do tempo para partículas de ouro desprotegidas (gold-sol) e partículas de ouro protegidas (Au/C).



Fonte: (COMOTTI et al., 2004)

Outra propriedade interessante das nanopartículas de ouro utilizadas em catálise é a sua seletividade. Um exemplo disto ocorre na reação de oxidação do glicerol, que pode apresentar uma série de moléculas diferentes como produto. Hutchings (LUO, 2014 apud CARRETTIN et al., 2002) demonstrou que o produto desta reação, utilizando nanopartículas de ouro em um suporte de grafite em solução aquosa de  $NaOH$  a  $60^{\circ}C$  apresentou 100% de seletividade na produção de glicerato de sódio.

## 1.2 INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM GRAFENO FUNCIONALIZADO POR TIOFENOL

Em um artigo publicado em 2015 por Ren e colaboradores (REN et al., 2015), foi proposto um novo catalisador utilizando o grafeno funcionalizado por tiofenol (a estrutura da molécula de tiofenol pode ser vista na figura 1.6). Nanopartículas de ouro, com diâmetro entre 1 e 2 nm foram ancoradas neste substrato, devido a tendência de interação entre átomos de ouro e o enxofre.

Para preparar o grafeno funcionalizado, os autores adicionaram uma solução de 4-aminotiofenol e acetonitrila em uma solução contendo grafeno. Depois disto, o sistema foi diluído em DMF (dimetilformamida), filtrado e depois lavado. O composto então foi ultras-

sonificado em água, sendo adicionado posteriormente uma solução de  $HAuCl_4$  e  $NaBH_4$ .

Os filmes de grafeno funcionalizados foram caracterizados pela técnica de espectroscopia Raman. O grafeno puro apresenta, nesta técnica, dois picos de intensidade, chamados de D e G. O sistema grafeno+tiofenol também apresenta os mesmos picos, mas com intensidades diferentes. A razão entre as intensidades  $I_D/I_G$  do sistema grafeno+tiofenol é maior do que a razão entre estas intensidades medidas no grafeno puro, essa diferença sendo associada a um aumento no número de ligações  $sp^3$  do carbono, indicando que a funcionalização foi bem sucedida.

Para testar o tamanho das nanopartículas de ouro no grafeno puro e grafeno funcionalizado, os autores utilizaram a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Neste experimento, verificou-se que as nanopartículas de ouro se espalham por toda a região do grafeno+tiofenol, formando estruturas quase esféricas de diâmetro médio de 1,5 nm. Em grafeno puro, estas partículas ficam com diâmetros que variam entre 8 a 12 nm. Este resultado é um indicativo de que as nanopartículas não são suficientemente ancoradas no grafeno puro, causando mobilidade e aglomeração das nanopartículas menores em estruturas maiores, e que o substrato grafeno/tiofenol consegue, de fato, estabilizar as nanopartículas de ouro.

O catalisador formado por ouro/grafeno+tiofenol foi testado na reação de redução de 4-nitrofenol em 4-aminofenol com a adição de  $NaBH_4$ , com toda a reação sendo caracterizada pela técnica de espectroscopia UV-visível. A solução de 4-nitrofenol e  $NaBH_4$  apresenta uma coloração amarelo escura, com absorvância em 400 nm. Com a adição do catalisador, a absorvância em 400 nm começou a diminuir, e um novo pico em 310 nm começou a ser verificado, devido a formação de 4-aminofenol, conforme a figura 1.7.

Figura 1.6 – Molécula de tiofenol.

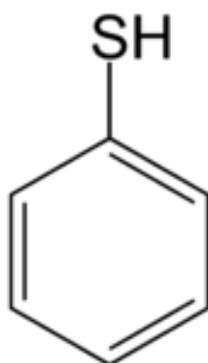
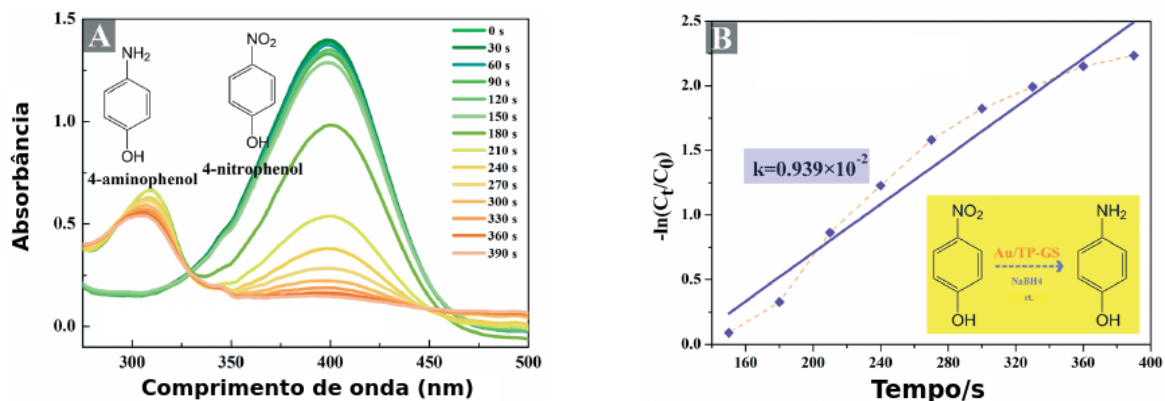


Figura 1.7 – a) Absorbância em função do tempo durante a reação de redução do 4-nitrofenol em 4-aminofenol; b) Menos o logaritmo da concentração do reagente dividida pela concentração inicial do reagente em função do tempo, para a reação de redução de 4-nitrofenol em 4-aminofenol.



Fonte: (REN et al., 2015)

Existe uma constante  $k$ , definida como sendo o coeficiente angular da reta formada por menos o logaritmo neperiano da concentração do reagente dividido pela sua concentração inicial, em função do tempo (figura 1.7). Esta constante dividida pela massa do catalisador define a constante  $k_0$ . Quanto maior a constante  $k_0$ , melhor o catalisador. Para o sistema ouro/grafeno+tiofenol,  $k_0 = 539s^{-1}g^{-1}$ , que é muito superior que a constante calculada para o sistema ouro/grafeno, que é  $k_0 = 232s^{-1}g^{-1}$ .

Depois desta reação, o catalisador pode ser recuperado, por centrifugação e filtração. Uma nova reação envolvendo o catalisador recuperado mostrou-se praticamente tão eficiente quanto o catalisador original, mantendo esta eficiência por até 5 ciclos, mostrando que este catalisador é estável.

O trabalho de Ren e colaboradores descrito serviu como fonte de inspiração para o desenvolvimento desta dissertação. Baseados no fato de que o catalisador formado por ouro/grafeno+tiofenol é eficiente devido a interação entre os átomos de ouro e o enxofre, evitando a união de nanopartículas de ouro, nos propomos a utilizar cálculos de DFT para investigar a interação entre nanopartículas de ouro neste e em outros materiais bidimensionais. Os materiais bidimensionais escolhidos foram: o grafeno, seleneto de tungstênio e o nitreto de boro. Também realizamos cálculos envolvendo grafeno com defeitos, onde alguns átomos de carbono foram removidos (iremos nos referir a este defeito como vacância). Uma breve revisão teórica sobre os materiais bidimensionais utilizados nesta dissertação será feita nas próximas seções.

## 1.3 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

### 1.3.1 Grafeno

O grafeno é um material constituído de uma monocamada formada de átomos de carbono, e é a estrutura fundamental formadora de materiais como o fulereno, nanotubos de carbono e o grafite, conforme figura 1.8. A estrutura do grafeno foi teoricamente estudada por mais de 60 anos, até que, em 2004, o grafeno foi obtido a partir da esfoliação mecânica do grafite por Novoselov e colaboradores (NOVOSELOV et al., 2004). Neste trabalho, foram produzidos filmes de grafeno com a espessura de alguns átomos (chamados de filmes FLG, de "few layer-graphene"), incluindo amostras com apenas uma camada.

A estrutura eletrônica do grafeno é bastante interessante. Primeiramente, os elétrons de condução possuem massa efetiva nula, e não podem ser descritas pela equação de Schrödinger, mas pela equação de Dirac. Outra característica é que os elétrons podem se mover pela estrutura por distâncias na ordem de micrômetros sem serem espalhados, mesmo para temperaturas altas. Estas características fazem com que o grafeno apresente efeitos quânticos apreciáveis, mesmo em temperatura ambiente (GEIM, 2009).

Figura 1.8 – Ilustração dos diversos materiais formados a partir do grafeno.

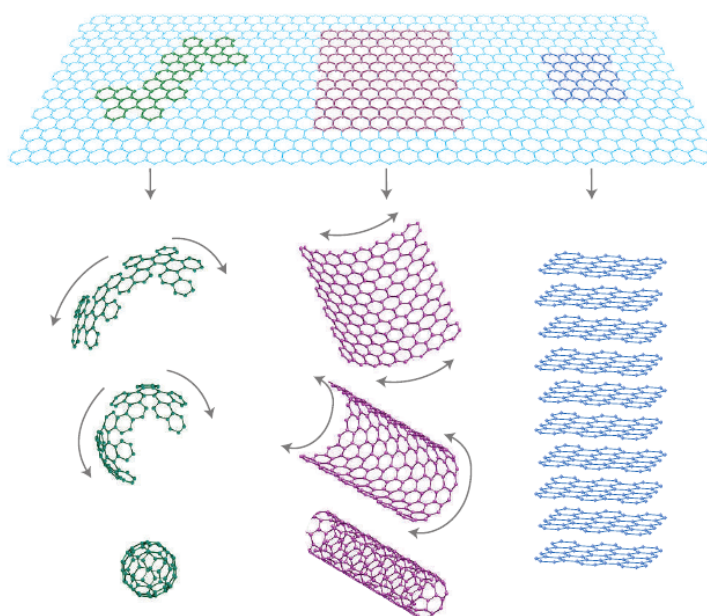
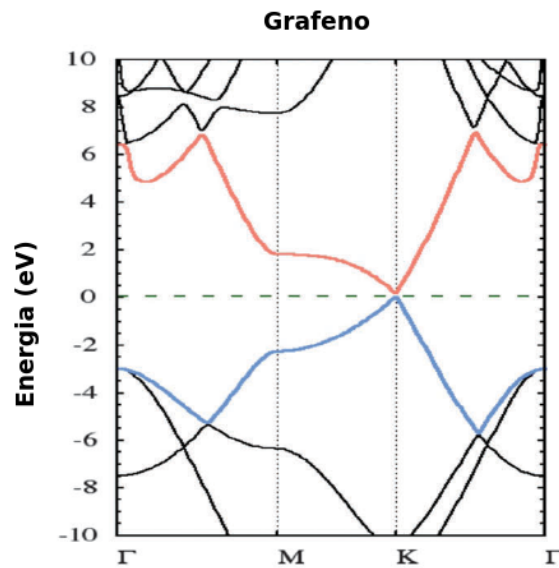




Figura 1.9 – Estrutura de bandas do grafeno.



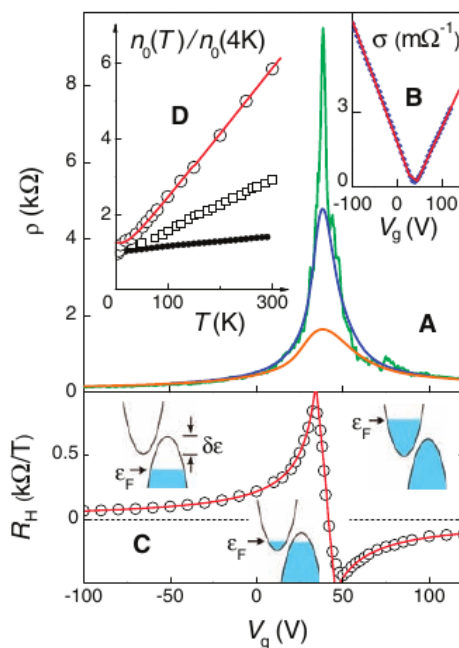
Fonte: (MIRÓ; AUDIFFRED; HEINE, 2014)

Além destas características, o grafeno possui propriedades mecânicas que fazem com que este seja extremamente resistente e maleável. A fácil deformação do grafeno pode ser utilizada, por exemplo, para alterar a sua estrutura de bandas e propriedades óticas.

As propriedades do grafeno também são influenciadas pelo número de camadas que o compõem. O grafeno é caracterizado como sendo um material 2D que apresenta fortes ligações covalentes nos átomos pertencentes ao mesmo plano, mas uma fraca interação de van der Waals entre os planos, permitindo a obtenção de monocamadas ou estruturas com poucas camadas a partir de esfoliação mecânica. A estrutura eletrônica do grafeno com uma e duas camadas são muito parecidas, as duas sendo classificadas como semicondutores de zero-gap (ver figura 1.9) e com apenas um tipo de elétron e um tipo de buraco. Com o aumento do número de camadas, começam a aparecer quase partículas diferentes, com a sobreposição das bandas de valência e condução. Com 10 camadas, a estrutura do grafeno aproxima-se a do grafite (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

A classificação do grafeno como um semicondutor de zero-gap pode ser associada com experimentos de efeito de campo em filmes de FLG, conforme pode ser observado na figura 1.10. Este experimento mostra que o grafeno apresenta efeito ambivalente similar aos semicondutores, mas não apresenta redução até zero na condutividade elétrica, típico dos semicondutores comuns, ou seja, não apresenta gap (NOVOSELOV et al., 2004).

Figura 1.10 – (A) Resistividade em função da tensão  $V_g$ , onde as curvas com maior pico representam temperaturas menores (respectivamente, 5, 70 e 300 K. (B) Condutividade em função da tensão  $V_g$ , para amostra com 70 K. (C) Coeficiente Hall em função da tensão  $V_g$ , para amostra em 5 K. (D) Dependência da concentração de portadores em função da temperatura, onde os círculos abertos representam filmes monocamadas, quadrados abertos representam poucas camadas e quadrados fechados representam filmes multicamadas.



Fonte: (NOVOSELOV et al., 2004)

### 1.3.2 Disseleneto de Tungstênio

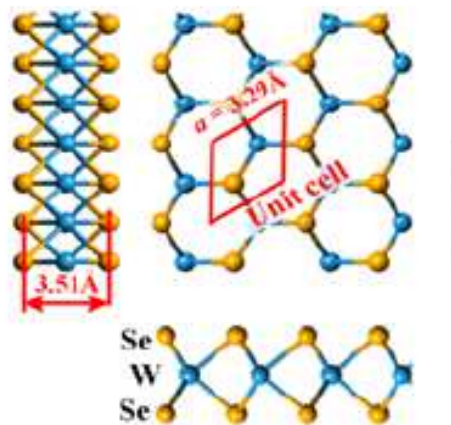
O disseleneto de tungstênio faz parte de uma classe mais geral de materiais bidimensionais, chamados de dicalcogenetos de metais de transição (transition metal dichalcogenides, ou TMDs). Como o grafeno, estes materiais possuem fortes ligações covalentes no plano dos átomos, mas uma fraca interação de van der Waals entre planos diferentes, permitindo uma fácil obtenção de filmes com poucas camadas. Em especial, Novoselov (GUPTA; SAKTHIVEL; SEAL, 2015 apud NOVOSELOV et al., 2005) reportou com sucesso a obtenção de monocamadas de dicalcogenetos de tungstênio e molibdênio. Dentre os TMDs, apenas os formados por Mo e W formam materiais semicondutores, com gap que varia entre 1 e 2 eV (GUPTA; SAKTHIVEL; SEAL, 2015).

Em especial, monocamadas de  $WSe_2$  apresentam um gap de 1.6 eV, sendo classificados como semicondutores de gap direto (a estrutura de bandas deste material se pode ser visualizada na figura 1.12). Este material possui estrutura hexagonal, com parâmetro de rede de 3.29 Å, conforme figura 1.11. Além disto, os elétrons/buracos do  $WSe_2$

apresentam uma pequena massa efetiva, e conseqüentemente, alta mobilidade. O  $WSe_2$  também pode ser utilizados na fabricação de transistores de efeito de campo, e possui uma alta estabilidade térmica (BANERJEE; LIU; KANG, 2013).

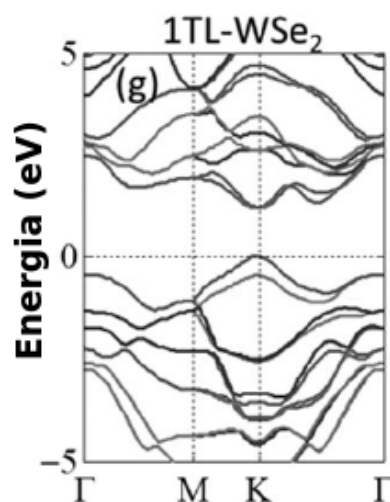
Estas propriedades possibilitam a aplicação do disseleneto de tungstênio em células solares. Tiwari e colaboradores (TIWARI et al., 2017) fizeram simulações envolvendo heterojunções de disseleneto de tungstênio tipo n com silício tipo p, e obtiveram eficiências teóricas de até 13.09 %.

Figura 1.11 – Estrutura do  $WSe_2$ .



Fonte: (BANERJEE; LIU; KANG, 2013)

Figura 1.12 – Estrutura de bandas do seleneto de tungstênio.



Fonte: (HUANG et al., 2014)

### 1.3.3 Nitreto de Boro

Nanocamadas de nitreto de boro, ou BNNS (boron nitride nanosheets) fazem parte de uma classe de materiais formada a partir do nitreto de boro hexagonal. A estrutura de uma monocamada de BNNS é hexagonal, igual a do grafeno, conforme pode ser visualizado na figura 1.13, mas apresentam propriedades químicas e físicas que diferem bastante das do grafeno, sendo elas: alta transparência ótica, fotoluminescência ajustável, alta condutividade térmica, estabilidade termoquímica (até 1000 °C no ar), alto valor de gap (4.6 eV, com a estrutura de bandas mostradas na figura 1.14), fazendo com que este material encontre aplicabilidade em ambientes com altas temperaturas e quimicamente agressivos. Este material também pode ser utilizado como substrato e material dielétrico para aplicações em dispositivos eletrônicos. O gap deste material pode ser modificado pela adição de dopantes, podendo-se obter semicondutores tipo p com a adição de berílio e semicondutores tipo n com a adição de carbono, enxofre, nitrogênio ou silício (GUPTA; SAKTHIVEL; SEAL, 2015).

Outra propriedade interessante do nitreto de boro é que ele apresenta uma alta condutividade térmica e uma baixa condutividade elétrica, permitindo a aplicação deste material em controle de temperatura aplicada a eletrônica de alta potência. Este material também pode ser utilizado para preencher materiais poliméricos e aumentar a estabilidade e condutividade térmica destes materiais. A resistência a temperatura e a ambientes quimicamente ativos também possibilita a utilização de BN como suporte para catalisadores, aumentando a estabilidade (GUPTA; SAKTHIVEL; SEAL, 2015).

Existe também a possibilidade de funcionalizar as BNNS. Trabalhos baseados em cálculos de DFT mostraram que o hidrogênio pode ser incorporado a este material, resultando em uma redução do gap para 3.05 eV (GUPTA; SAKTHIVEL; SEAL, 2015).

Figura 1.13 – Comparação entre a estrutura do grafeno (a) e do nitreto de boro (b), juntamente com as distâncias entre os átomos da rede e as distâncias entre as camadas.

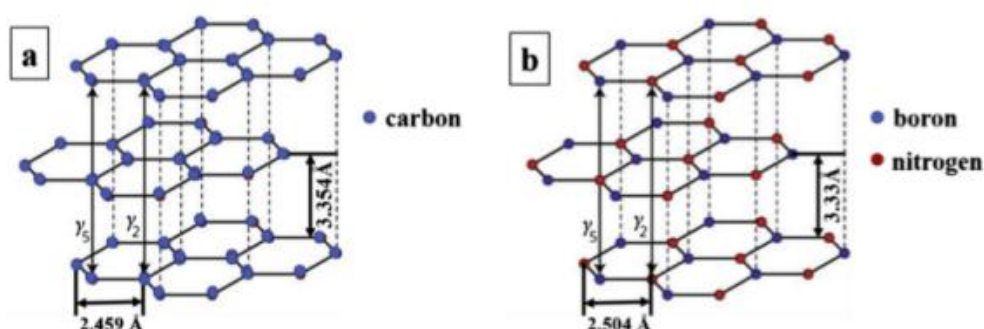
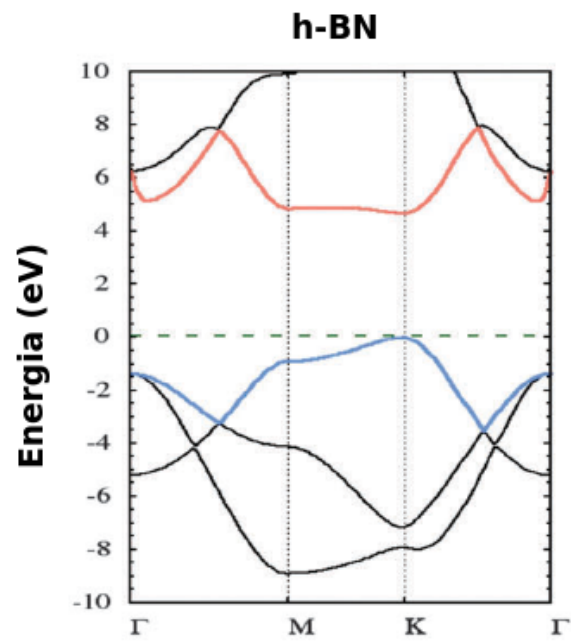


Figura 1.14 – Estrutura de bandas do nitreto de boro.



Fonte: (MIRÓ; AUDIFFRED; HEINE, 2014)

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 PRIMEIROS PRINCÍPIOS

#### 2.1.1 A equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos

Um sistema de  $M$  prótons e  $N$  elétrons pode ser associado a um vetor de estado  $|\Psi(t)\rangle$ , de modo que todas as informações desse sistema estão contidas em  $|\Psi(t)\rangle$ . A evolução temporal desse estado é obtida através da equação de Schrödinger:

$$\hat{H} |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t}, \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano, escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^M \frac{p_i^2}{2M_i} + \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \sum_{k=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} + \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^M \sum_{l=1}^M \frac{Z_i Z_l e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_l|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $M_i$ ,  $\vec{R}_i$  e  $Z_i$  são, respectivamente, a massa, a posição e o número atômico do núcleo  $i$ . Os termos  $m_e$  e  $\vec{r}_j$  são a massa do elétron e a posição do elétron  $j$ . O termo  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $e$  é a carga do elétron e  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . O primeiro termo do Hamiltoniano é a soma de todas as energias cinéticas dos núcleos e o segundo termo é a soma das energias cinéticas dos elétrons. O terceiro termo fornece a energia de interação núcleo-elétron, e os últimos termos fornecem as energias de interação entre os elétrons e entre os núcleos, respectivamente. Pode-se escrever o Hamiltoniano de uma maneira mais compacta:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}. \quad (2.3)$$

Freqüentemente, trabalha-se com o vetor de estado projetado no espaço das posições, aplicando um bra  $\langle \{\vec{r}_j\} \{ \vec{R}_i \} |$  sobre o ket  $|\Psi(t)\rangle$ , obtendo-se a função de onda  $\Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}, t)$  do sistema. Nessa base, todos os operadores momento  $\vec{p}_a$  no Hamiltoniano assumem a forma funcional  $\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_a$ , onde  $\vec{\nabla}_a$  é o operador gradiente, que em coordena-

das cartesianas é dado por:

$$\vec{\nabla}_a = \left( \frac{\partial}{\partial x_a} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y_a} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z_a} \hat{k} \right). \quad (2.4)$$

Como o Hamiltoniano é independente do tempo, é possível utilizar o método de separação de variáveis, podendo-se reescrever a função de onda como um produto entre a sua função de onda espacial e sua parte temporal:

$$\Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}, t) = \Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\})\tau(t), \quad (2.5)$$

e, substituindo na equação de de Schrödinger (2.1), obtêm-se:

$$\tau(t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (2.6)$$

e a função de onda espacial se torna uma equação de auto-valores:

$$\hat{H}\Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}) = E\Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}), \quad (2.7)$$

chamada equação de Schrödinger independente do tempo, onde  $E$  é a energia do sistema.

A partir dessa etapa serão utilizadas unidades atômicas, com o objetivo de simplificar a notação. Assim, a unidade de comprimento será o Bohr (1 Bohr = 0.529177 Å), a unidade de energia é o Hartree (1 Hartree equivale a 2 vezes a energia do estado fundamental do hidrogênio),  $4\pi\epsilon_0$  será 1, e o módulo da carga do elétron, a massa do elétron e a constante de Planck serão iguais a unidade.

### 2.1.2 Aproximação de Born e Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (GORDON, 1990) é baseada no teorema adiabático, que consiste em uma solução para o seguinte problema geral: um dado Hamiltoniano de um sistema quântico varia lentamente em função de parâmetros externos. Este problema pode ser abordado resolvendo-se o sistema com parâmetros externos mantidos fixos, permitindo suas variações em um cálculo posterior. A aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada no tratamento de sistemas atômicos e moleculares, onde os núcleos atômicos são considerados fixos em uma primeira aproximação, obtendo-se informações sobre a estrutura eletrônica do sistema. Posteriormente, o movimento do núcleo é levado em consideração.

Começa-se notando que o parâmetro  $1/M_i$  torna o termo da energia cinética nuclear na equação (2.2) muito pequeno em comparação com os outros termos no Hamiltoniano, permitindo que  $\hat{T}_n$  seja tratado como uma pequena perturbação, e o conjunto de

variáveis nucleares  $\{\vec{R}_i\}$  se torna um parâmetro na solução da parte eletrônica do sistema. Com esta aproximação, o termo de interação elétron-núcleo passa a ter somente as coordenadas eletrônicas como variáveis, e o Hamiltoniano pode ser separado em duas partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (2.8)$$

onde  $\hat{H}_e$  é o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_j\}) + \hat{V}_{e-n}(\{\vec{R}_i\}\{\vec{r}_j\}), \quad (2.9)$$

e  $\hat{H}_n$  é o Hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_i\}). \quad (2.10)$$

Busca-se inicialmente os autoestados do Hamiltoniano eletrônico em um campo nuclear fixo:

$$\hat{H}_e \psi_m^e(\{\vec{r}_j\}\{\vec{R}_i\}) = [\epsilon_m(\{\vec{R}_i\}) - \hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_i\})] \psi_m^e(\{\vec{r}_j\}\{\vec{R}_i\}), \quad (2.11)$$

onde  $[\epsilon_m(\{\vec{R}_i\}) - \hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_i\})]$  é o autovalor de  $\hat{H}_e$  e  $\psi_m^e(\{\vec{r}_j\}\{\vec{R}_i\})$  é a função de onda eletrônica. Desse modo, o termo  $\epsilon_m(\{\vec{R}_i\})$  leva em consideração a energia de interação  $\hat{V}_{n-n}$  que, como os núcleos estão fixos, é uma constante. A notação  $(\{\vec{R}_i\})$  em  $\epsilon_m(\{\vec{R}_i\})$  serve para mostrar que essa energia depende parametricamente das coordenadas nucleares, e o subíndice  $m$  indica as diferentes autofunções do Hamiltoniano eletrônico.

A função de onda espacial da equação (2.7) pode ser reescrita:

$$\Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}) = \sum_m \psi_m^e(\{\vec{r}_j\}\{\vec{R}_i\}) \psi_m^n(\{\vec{R}_i\}), \quad (2.12)$$

onde  $\psi_m^n(\{\vec{R}_i\})$  é a função de onda nuclear. Substituindo (2.12) em (2.7), multiplicando o lado direito por  $\psi_k^{e*}(\{\vec{r}_j\}\{\vec{R}_j\})$  e integrando em  $\{\vec{r}_i\}$  obtêm-se:

$$[\hat{T}_n + \epsilon_k(\{\vec{R}_i\})] \psi_k^n(\{\vec{R}_i\}) = E \psi_k^n(\{\vec{R}_i\}) - \sum_m A_{km} \psi_m^n(\{\vec{R}_j\}), \quad (2.13)$$

onde o termo  $\sum_m A_{km} \psi_m^n(\{\vec{R}_i\})$  mistura as diferentes funções de onda eletrônicas, sendo frequentemente tratado como uma pequena perturbação. A equação (2.13) então resolve a função de onda nuclear, onde a energia  $\epsilon_k(\{\vec{R}_i\})$ , obtida da solução da função de onda eletrônica, age como uma espécie de “energia potencial” que mantém unidos os diferentes núcleos que formam o sistema.



A separação da função de onda espacial nas suas componentes eletrônicas e nucleares facilita a solução dos cálculos pois elimina a interdependência entre as coordenadas eletrônicas e nucleares. No entanto, o termo de interação elétron-elétron na equação (2.9) ainda deixa a equação (2.11) impossível de ser resolvida analiticamente, a não ser por raras exceções. Vários métodos foram propostos ao longo dos anos na tentativa de tratar o problema, e serão vistos os princípios de alguns destes métodos que são importantes no desenvolvimento da Teoria Funcional da Densidade (DFT).

Para simplificar a notação, função de onda eletrônica será, a partir de agora, simplesmente escrita como  $\psi(\vec{r}_i)$ .

### 2.1.3 Método de Hartree

No método de Hartree (GORDON, 1990), assume-se que a função de onda eletrônica (2.11) possa ser escrita como um produto das funções de onda dos elétrons individuais (chamadas orbitais monoelétrônicos):

$$\psi(\vec{r}_i) = \phi_\alpha(\vec{r}_1)\phi_\beta(\vec{r}_2)\phi_\gamma(\vec{r}_3)\dots\phi_\delta(\vec{r}_N). \quad (2.14)$$

Atuando com o operador Hamiltoniano eletrônico (2.9) sobre a função de onda na forma (2.14) tem-se:

$$\left[ \sum_{j=1}^N \frac{-\nabla_j^2}{2} - \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq k}} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \right] \psi(\vec{r}_i) = E_H \psi(\vec{r}_i), \quad (2.15)$$

multiplicando o lado esquerdo de (2.15) por  $\psi^*(\vec{r}_i)$  e integrando todos os  $\vec{r}_i$ , obtém-se:

$$E_H = \int \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \left[ \frac{-\nabla^2}{2} - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \right] \phi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq k}} \int \frac{|\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3r d^3r'. \quad (2.16)$$

Para resolver a integral, é necessário saber a forma exata de todos os orbitais monoelétrônicos  $\phi_i$ . Para resolver esse problema, utiliza-se o cálculo variacional, de modo que o valor da energia atinja um limite superior para a energia do estado fundamental. Utilizam-se também os multiplicadores de Lagrange, impondo a condição de ortonormalidade entre os orbitais monoelétrônicos:

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d^3r = \delta(i - j), \quad (2.17)$$

resultando em:

$$\left[ \frac{-\nabla^2}{2} - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.18)$$

onde o segundo termo em colchetes é chamado potencial externo ( $\hat{V}_{ext}$ ), pois depende da posição dos núcleos. O terceiro termo é chamado de potencial de Hartree ( $\hat{V}_H$ ), que envolve a interação coloumbiana entre os elétrons. A soma dos dois potenciais é chamada de potencial efetivo ( $\hat{V}_{eff}$ ), e depende da forma dos outros orbitais monoelétrônicos. Assim, a equação (2.18) é uma equação integro-diferencial para os orbitais monoelétrônicos e deve ser resolvida de maneira autoconsistente. Temos agora não mais uma equação para um problema de N elétrons acoplados, mas sim N equações de um elétron, cada um deles sujeito ao campo médio gerado por todos os outros elétrons.

O método de Hartree leva a erros no cálculo da energia, devido aos seguintes fatores:

- A função de onda eletrônica (2.14) não possui a simetria necessária para o tratamento de férmions (elétrons), não obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Para férmions, a função de onda deve ser, necessariamente, antissimétrica. Uma função de onda antissimétrica deve trocar de sinal quando um operador permutação entre duas partículas atua sobre ela, o que não é o caso da expressão (2.14):

$$P_{i \rightarrow j} \phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2) \dots \phi_\gamma(\vec{r}_i) \dots \phi_\delta(\vec{r}_j) \dots = \phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2) \dots \phi_\gamma(\vec{r}_j) \dots \phi_\delta(\vec{r}_i) \dots \quad (2.19)$$

O fato de que férmions sejam descritos por funções de onda antissimétricas leva ao aparecimento de um termo extra na energia, chamado energia de troca. Esse termo é completamente ignorado pelo método de Hartree.

- O método de Hartree não leva em consideração mais um termo na energia, a energia de correlação. Este erro ocorre devido a utilização de um campo médio no tratamento dos orbitais monoelétrônicos.

O problema de simetrização das funções de onda será tratado na próxima seção, no método de Hartree-Fock.

### 2.1.4 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (GORDON, 1990) resolve o problema da simetrização das funções de onda com o uso do determinante de Slater:

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_\alpha(\vec{r}_1) & \phi_\alpha(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_\alpha(\vec{r}_N) \\ \phi_\beta(\vec{r}_1) & \phi_\beta(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_\beta(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\gamma(\vec{r}_1) & \phi_\gamma(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_\gamma(\vec{r}_N) \end{bmatrix}, \quad (2.20)$$

onde os subíndices  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$  designam, além de um orbital monoelétrônico específico da partícula  $i$ , o estado de spin  $\sigma_i$  desta partícula. Os estados de spin  $\chi(\sigma_i)$  possuem as seguintes propriedades:

- Os estados de spin dos elétrons são autofunções do operador momento angular de spin  $\hat{S}$ , de modo que:

$$\hat{S}\chi(\sigma_i) = \sqrt{\hbar^2 s(s+1)}\chi(\sigma_i) = \sqrt{\frac{3}{4}\hbar^2}\chi(\sigma_i); \quad (2.21)$$

$$s = \frac{1}{2},$$

assim, elétrons possuem spin meio. Todas as partículas com spin semi-inteiro são férmions, e obedecem a estatística de Fermi-Dirac.

- Uma partícula com spin  $s$  possui  $(2s+1)$  autoestados diferentes do operador  $\hat{S}_z$ . No caso do elétron são dois autoestados:

$$\hat{S}_z\chi(\sigma_i) = +\frac{\hbar}{2}\chi(\sigma_i) \quad (2.22)$$

se  $\sigma_i$  for 1/2 ou ( $\uparrow$ ) ou:

$$\hat{S}_z\chi(\sigma_i) = -\frac{\hbar}{2}\chi(\sigma_i) \quad (2.23)$$

se  $\sigma_i$  for -1/2 ou ( $\downarrow$ ).

- Os estados de spin pertencentes à mesma partícula são ortonormais:

$$\chi(\sigma_i)\chi(\sigma_j) = \delta(i-j). \quad (2.24)$$

Ao utilizar-se o determinante (2.20) para representar função de onda eletrônica observa-se que esta é antissimétrica:

$$P_{i \rightarrow j}\psi(\vec{r}_i) = -\psi(\vec{r}_i). \quad (2.25)$$

O próximo passo é achar o valor esperado da energia, usando o mesmo procedimento realizado na equação (2.16). O valor da energia no método Hartree-Fock é dada pela expressão:

$$E_{HF} = \int \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \left[ \frac{-\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int \frac{|\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int \frac{\delta(\sigma_i - \sigma_j) \phi_i^*(\vec{r}') \phi_j^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r', \quad (2.26)$$

onde o segundo termo é o termo de Hartree, e o último é o termo de Fock, consequência da simetria da função de onda eletrônica. Os termos que compõem o somatório no termo de Fock só contribuem para a energia total se  $\phi_i$  e  $\phi_j$  tiverem o mesmo estado de spin. Utilizando-se mais uma vez o cálculo variacional para tornar a energia um mínimo, obtêm-se a seguinte expressão:

$$\left[ \frac{-\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.27)$$

que deve, da mesma maneira que no método de Hartree, ser resolvida de maneira auto-consistente.

O método de Hartree-Fock resolve o problema da energia de troca, que pode ser tratado de forma exata, mas ignora a energia de correlação, devido a utilização de um potencial de campo médio para os elétrons. A energia de correlação pode ser definida como sendo a diferença entre a energia real do sistema menos a energia calculada pelo método de Hartree-Fock.

### 2.1.5 Método de Thomas e Fermi

No método de Thomas e Fermi (JONES; GUNNARSSON, 1989), escreve-se a energia total do sistema como um funcional da densidade  $\rho(\vec{r})$ :

$$E_{TF} = T[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (2.28)$$

onde os dois últimos termos são o termo de Hartree e o valor esperado do potencial externo, respectivamente. A densidade é dada pela expressão:

$$\rho(\vec{r}) = \int N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N, \quad (2.29)$$

e os valores esperados do potencial de Hartree e do potencial externo podem ser diretamente escritos como:

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'; \quad (2.30)$$

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.31)$$

É necessário encontrar uma expressão para o valor esperado da energia cinética como funcional da densidade. Supondo que a energia cinética possa ser escrita como uma integral:

$$T[\rho(\vec{r})] = \int t[\rho(\vec{r})] d^3r, \quad (2.32)$$

onde  $t[\rho(\vec{r})]$  é a densidade de energia cinética. A integral (2.32) é uma boa aproximação desde que  $\rho(\vec{r})$  varie lentamente com a posição. Uma aproximação para a densidade de energia cinética é obtida considerando a energia cinética de elétrons livres através da integral:

$$t[\rho(\vec{r})] = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{|k| \leq k_f} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k, \quad (2.33)$$

resolvendo a integral e substituindo  $\rho(\vec{r}) = 2(4\pi/3)k_f^3/(2\pi)^3$  obtêm-se:

$$T[\rho(\vec{r})] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d^3r = C_F \int \rho(\vec{r})^{5/3} d^3r, \quad (2.34)$$

onde  $C_F$  é a constante de Fermi. A integral (2.34) é chamada aproximação TF ou aproximação local da densidade (LDA - Local Density Approximation). Agora, faz-se uso do cálculo variacional para minimizar (2.28) utilizando os multiplicadores de Lagrange e impondo o vínculo de conservação do número de elétrons:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N, \quad (2.35)$$

obtendo-se a equação de Thomas-Fermi:

$$C_F \frac{5}{3} \rho(\vec{r})^{2/3} + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{ext}(\vec{r}) + \lambda = 0. \quad (2.36)$$

O modelo de Thomas-Fermi foi muito usado no passado, mas apresenta algumas falhas. Uma delas é que a densidade é infinita perto dos núcleos, e decai como  $r^{-6}$ , ao invés de exponencialmente, longe deles (JONES; GUNNARSSON, 1989). Outro problema é que o modelo não prediz ligações químicas entre os átomos, não ocorrendo formação de moléculas ou sólidos (JONES; GUNNARSSON, 1989 apud TELLER, 1962). Por fim, o termo que trata da energia cinética (2.34) é falho, pois considera um sistema de partículas não interagentes. No entanto, por tratar a energia total do sistema como um funcional da densidade, o método de Thomas-Fermi foi utilizado como uma referência no desenvolvimento da DFT.

## 2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade é um dos métodos mais utilizados atualmente em cálculos de sistemas quânticos. A aplicabilidade da teoria vai desde o estudo de ligações químicas até o cálculo de bandas de um sólido, bem como em áreas da biologia, engenharia, mineralogia e afins (CAPELLE, 2002). O grande atrativo da DFT é que ela substitui a função de onda, que é uma função complexa com  $3N$  variáveis espaciais e sem interpretação física direta, pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , uma função com interpretação física direta e dependente de apenas 3 variáveis espaciais, como função na qual estão contidas todas as informações do sistema. Essa redução nos graus de liberdade permite a utilização da DFT para a solução de problemas que envolvam um número muito grande de átomos, o que não seria possível em métodos onde a função de onda desempenha o papel principal.

A princípio, pode parecer estranho que a função densidade, matematicamente mais simples, possua as mesmas informações que a função de onda. Entretanto, o artigo publicado por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) mostrou que, da mesma maneira que a densidade é um observável obtido a partir da função de onda, a função de onda no estado fundamental pode ser obtida da densidade, ou seja, as duas são equivalentes. E uma função de onda no estado fundamental gera, univocamente, uma densidade do estado fundamental, e vice-versa.

No artigo publicado por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965), publicado um ano depois do artigo de Hohenberg e Kohn, mostra-se métodos práticos de solução de problemas utilizando DFT.

### 2.2.1 Teoremas

Os teoremas a seguir, enunciados por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), provam que a função densidade exerce função análoga a função de onda na descrição de sistemas de muitos elétrons.

- Teorema 1 (KOHANOFF, 2006): O potencial externo é univocamente determinado pela densidade eletrônica, além de uma constante aditiva.

Prova: Supõe-se dois potenciais externos diferentes  $\hat{V}_{ext}^1(\vec{r})$  e  $\hat{V}_{ext}^2(\vec{r})$  que geram dois Hamiltonianos diferentes  $\hat{H}^1$  e  $\hat{H}^2$  respectivamente, com funções de onda no estado fundamental  $\phi^1(\vec{r})$  e  $\phi^2(\vec{r})$ , tal que  $|\phi^1(\vec{r})|^2 = |\phi^2(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$ . Os valores esperados de energia desses Hamiltonianos são  $E_0^1 = \langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle$  e  $E_0^2 = \langle \phi^2 | \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle$ . O valor esperado de  $\hat{H}^1$  em qualquer função de onda que não seja  $\phi^1(\vec{r})$  deve, necessariamente, levar a uma energia maior que  $E_0^1$ . O mesmo ocorre para o Hamiltoniano  $\hat{H}^2$ .

Então:

$$\langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle < \langle \phi^2 | \hat{H}^1 | \phi^2 \rangle = \langle \phi^2 | \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle + \langle \phi^2 | \hat{H}^1 - \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle. \quad (2.37)$$

Da mesma maneira:

$$\langle \phi^2 | \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle < \langle \phi^1 | \hat{H}^2 | \phi^1 \rangle = \langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle + \langle \phi^1 | \hat{H}^2 - \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle, \quad (2.38)$$

mas, como  $\hat{H}^1 - \hat{H}^2 = \hat{V}_{ext}^1(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^2(\vec{r})$ , então as equações (2.37) e (2.38) podem ser reescritas:

$$\begin{aligned} E_0^1 &< E_0^2 + \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}_{ext}^1(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^2(\vec{r})] d^3r; \\ E_0^2 &< E_0^1 - \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}_{ext}^1(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^2(\vec{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (2.39)$$

e, somando as equações em (2.39), obtêm-se que  $(E_0^1 + E_0^2) < (E_0^1 + E_0^2)$ , ou seja, a suposição de uma mesma função  $\rho(\vec{r})$  para os dois termos em (2.39) resulta em uma expressão absurda. As densidades devem ser diferentes sempre que os potenciais externos forem diferentes.

- Teorema 2 (KOHANOFF, 2006): Considerando  $\rho'(\vec{r})$  uma densidade não negativa normalizada em N. Definindo uma energia variacional  $E_v$  como um funcional da densidade pela expressão:

$$E_v[\rho'] = \langle \phi[\rho'] | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \phi[\rho'] \rangle + \int \rho'(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.40)$$

onde  $\phi$  é a função de onda no estado fundamental obtida de  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , e sendo  $\rho(\vec{r})$  a densidade do estado fundamental obtida do mesmo potencial. Se  $E_0 = E_v[\rho]$ , então:

$$E_0 < E_v[\rho'], \quad (2.41)$$

com  $\rho(\vec{r}) \neq \rho'(\vec{r})$ .

Prova: Considere  $\phi^1(\vec{r})$  e  $\phi^2(\vec{r})$  os estados fundamentais dos Hamiltonianos  $\hat{H}^1$  e  $\hat{H}^2$ , respectivamente. Então:

$$E_0 = \langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle < \langle \phi^2 | \hat{H}^1 | \phi^2 \rangle. \quad (2.42)$$

Sendo  $\rho(\vec{r})$  e  $\rho'(\vec{r})$  as densidades obtidas de  $\phi^1(\vec{r})$  e  $\phi^2(\vec{r})$ , respectivamente. Como  $\phi^1(\vec{r})$  é obtido univocamente de  $\rho(\vec{r})$ , então o valor esperado da energia  $\langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle$  pode ser escrito como um funcional de  $\rho(\vec{r})$  e  $\langle \phi^2 | \hat{H}^1 | \phi^2 \rangle$  pode ser escrito como um funcional de  $\rho'(\vec{r})$ . Então, pela equação (2.42):

$$E_0 = E_v[\rho] < E_v[\rho']. \quad (2.43)$$

Uma maneira de visualizar a relação entre a densidade eletrônica e o potencial externo é dada pelo teorema de Kato (CAPELLE, 2002 apud KATO, 1957). O teorema mostra que, para potenciais coulombianos, a densidade eletrônica possui uma singularidade na posição dos núcleos:

$$Z_i = -\frac{a_0}{2\rho(\vec{r})} \left. \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right|_{r \rightarrow R_i}. \quad (2.44)$$

Dessa forma, o conhecimento da densidade revela não só posição dos núcleos (pela identificação de suas singularidades) mas também o número atômico desses núcleos.

Os teoremas mostrados nessa seção não apresentam uma expressão exata da energia como um funcional da densidade. Também não apresentam nenhum método efetivo de encontrar a forma dessas densidades. As respostas para estas questões serão dadas nas próximas seções.

## 2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Como foi discutido na seção que trata do modelo de Thomas e Fermi, que o termo de Hartree e o termo que corresponde ao valor esperado da energia potencial externa podem ser prontamente escritos como funcionais da densidade (equações 2.30 e 2.31). Também foi mencionado que o termo que envolve a energia cinética apresenta falhas, sobretudo devido a aproximação local com que é tratada, considerando os elétrons como partículas não interagentes. Para melhorar o termo energia cinética, pode-se separá-lo em duas partes: uma que representa a energia cinética de partículas não interagentes  $T_s$  e outra que leva em consideração a interação entre as partículas  $T_c$ , onde  $s$  e  $c$  significam, respectivamente “single particle” e “correlation”. O termo  $T_s$  pode ser escrito como:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d^3r, \quad (2.45)$$

onde  $T_s$  foi escrita como funcional de  $\rho$  pois  $\phi_i$  é funcional de  $\rho$ . A energia total então pode ser escrita como a soma:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + U_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.46)$$

Assim, a energia total do sistema é dada pelo termo da energia cinética de partículas não interagentes, a energia de Hartree (2.30), a energia potencial externa (2.31) e a energia de troca e correlação. A energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U[\rho] - U_H[\rho]. \quad (2.47)$$

Todos os termos da equação (2.46) podem ser resolvidos de forma exata, com exceção da energia de troca e correlação. Esta energia é a soma da energia de troca (consequência



da simetria da função de onda e do princípio de exclusão de Pauli) e o termo da energia cinética que leva em consideração a interação entre os elétrons (correlação), e não existe uma maneira de encontrar um valor exato para ela, apenas valores aproximados. Por sorte, o termo de troca e correlação é o que menos contribui para a energia total do sistema.

O próximo passo é minimizar a energia (2.46) com relação a densidade. Sendo a função de onda obtida pelo determinante de Slater (2.20), com a seguinte equação de restrição:

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d^3r = \delta(i - j), \quad (2.48)$$

que equivale a escrever:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N. \quad (2.49)$$

Utilizando o cálculo variacional, encontra-se:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_{KS}[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right] \right\} = \int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \hat{V}_{eff}^{KS} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right\} = 0, \quad (2.50)$$

onde:

$$\hat{V}_{eff}^{KS} = \hat{V}_{ext}(\hat{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

e o potencial de correlação ( $\hat{V}_{xc}(\hat{r})$ ) é definido como:

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial(\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho])}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.52)$$

As soluções de (2.50) levam a seguinte expressão:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}^{KS} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.53)$$

com a densidade eletrônica dada por sendo:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.54)$$

onde as autofunções de (2.53) são chamadas de orbitais de Kohn-Sham. As equações (2.54), (2.53) e (2.51) são as equações de Kohn-Sham, e devem ser resolvidas de maneira autoconsistente, de acordo com os seguintes passos:

- Proposta de uma função densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  inicial;
- Substituição da função densidade eletrônica em (2.51), resultando no potencial efetivo  $\hat{V}_{eff}$ ;
- Resolução da equação (2.53), obtendo-se os orbitais de Kohn-Sham  $\phi_i(\vec{r})$ ;
- Cálculo a nova função densidade eletrônica através da equação (2.54);

- Comparação da nova função de densidade com a anterior. Se o critério de convergência estabelecido for atingido, o cálculo está pronto;
- Se o critério de convergência não for satisfeito, encontra-se uma nova função densidade, escrita como uma combinação linear da densidade antiga com a calculada através de (2.54), e reiniciam-se os cálculos.

Uma vez satisfeito o critério de convergência na densidade eletrônica, encontra-se a energia total, fazendo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = \hat{V}_{eff}^{KS}(\vec{r}) - \hat{V}_H(\vec{r}) - \hat{V}_{xc}(\vec{r})$  e substituindo em (2.46):

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})\hat{V}_{eff}(\vec{r})d^3r - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d^3rd^3r' - \int \rho(\vec{r})\hat{V}_{xc}(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho]. \quad (2.55)$$

Pode-se ainda encontrar uma expressão para o autovalor  $\epsilon_i$  multiplicando (2.53) por  $\phi_i^*(\vec{r})$  pelo lado esquerdo, integrando e somando em  $i$ , obtendo:

$$\sum_i \epsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})\hat{V}_{eff}(\vec{r})d^3r, \quad (2.56)$$

substituindo (2.56) em (2.55), obtêm-se:

$$E_{KS}[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d^3rd^3r' - \int \rho(\vec{r})\hat{V}_{xc}(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho]. \quad (2.57)$$

O auto valor  $\epsilon_i$  obtido da equação (2.53) é um parâmetro matemático que auxilia na solução de problemas de muitos corpos, que aparece devido a utilização de multiplicadores de Lagrange. No entanto, se o terceiro, quarto e quinto termos de (2.57) forem pequenos o suficiente, a energia total do sistema é simplesmente  $\sum \epsilon_i$ . Existem muitos problemas onde essa soma é uma excelente aproximação para o valor total da energia (como ocorre em sistemas onde não existe uma correlação forte)(CAPELLE, 2002). Também, pode-se mostrar que a diferença entre o maior autovalor ocupado menos o menor autovalor não ocupado na equação (2.57) concorda muito bem com os valores de gap obtidos experimentalmente para vários tipos de materiais, desde que as equações de Kohn-Sham sejam resolvidas utilizando alguns tipos específicos de funcionais, como por exemplo o funcional híbrido *B3LYP* (CAPELLE, 2002 apud MUSCAT; WANDER; HARRISON, 2001). Na prática, muitos cálculos de banda são feitos utilizando os autovalores  $\epsilon_i$  das equações de Kohn-Sham como uma aproximação, com o objetivo de facilitar os cálculos (CAPELLE, 2002).

### 2.2.3 Sistemas com polarização de spin

Considerando sistemas com polarização de spin, pode-se separar a densidade eletrônica em duas:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \quad (2.58)$$

e a equação de Kohn-Sham (2.53) se torna:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}^{KS} \right] \phi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s} \phi_{i,s}(\vec{r}), \quad (2.59)$$

onde o subíndice  $s$  denota spin. A energia total (2.57) pode ser reescrita:

$$E_{KS}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}] = \sum_{i,s} \epsilon_{i,s} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' - \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{xc}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}] d^3r + E_{xc}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}]. \quad (2.60)$$

A teoria funcional da densidade para sistemas com polarização de spin considera a componente  $z$  do spin como sendo um bom número quântico, o que não é sempre o caso (KOHANOFF, 2006)

## 2.2.4 Funcionais de Troca e Correlação: Aproximação da Densidade Local (LDA)

Para encontrar a energia total do sistema, precisa-se resolver a equação (2.57). No entanto, não existe uma forma para a energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ . Um dos métodos de solução para o problema é a aproximação da densidade local (LDA). Nessa aproximação, escreve-se o funcional de troca e correlação como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho] d^3r, \quad (2.61)$$

onde:

$$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho] = \epsilon_x^{hom}[\rho] + \epsilon_c^{hom}[\rho]. \quad (2.62)$$

De acordo com (2.52):

$$\hat{V}_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial(\rho \epsilon_{xc}^{hom}[\rho])}{\partial \rho} = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.63)$$

Uma forma para  $\epsilon_x^{hom}[\rho]$  pode ser encontrada baseada no modelo de gás de elétrons homogêneo (por isso o índice *hom*). Nesse modelo, as posições dos núcleos no Hamiltoniano são substituídas por uma densidade de cargas positivas de fundo. Ao achar os valores para as energias dos elétrons com o método de Hartree-Fock, obtêm-se:

$$\epsilon_k = \frac{1}{2}k^2 + \frac{k_f}{\pi} f(x), \quad (2.64)$$

onde:

$$f(x) = -\left(1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right), \quad (2.65)$$

e  $x = k/k_f$  ( $k_f$  foi definido na seção que trata do modelo de Thomas e Fermi). O termo  $\frac{k_f}{\pi} f(x)$  é a energia de troca obtida para o modelo de gás de elétrons homogêneo. Desta

maneira, o valor da energia de troca por elétron é  $k_f/2\pi$  (o termo 1/2 surge para evitar a dupla contagem) multiplicado pelo valor médio de  $f(x)$ , que é  $-3/2$ . Assim, a energia de troca por elétron é dada por:

$$\epsilon_x^{hom}[\rho] = -\frac{3k_f}{4\pi} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.66)$$

Diversos modelos para o termo de correlação no sistema de gás de elétrons homogêneo foram desenvolvidos. O mais antigo foi proposto por Wigner (WIGNER, 1934), dado por:

$$\epsilon_c^{hom}[\rho] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}, \quad (2.67)$$

onde  $r_s = 3/4\pi\rho(\vec{r})$ . Existem atualmente modelos mais sofisticados para o tratamento do termo de correlação para o modelo de gás de elétrons homogêneo, como o de Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) e Vosko, Wilk e Nussair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980).

A LDA fornece bons resultados nos seguintes casos:

- Sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente, como alguns metais (LEE, 2016);
- Sistemas que possuem ligações covalentes, iônicas ou metálicas. Cálculos de ângulo e tamanho de ligação, frequências vibracionais, constantes elásticas, e frequências de fônons resultam em boa aproximação com resultados experimentais (KOHANOFF, 2006):
- A LDA prevê corretamente algumas propriedades químicas, como potenciais de ionização (KOHANOFF, 2006).

Apesar de popular e utilizada por várias décadas, a LDA vem sendo trocada por métodos mais eficazes, como a GGA (aproximação do gradiente generalizado). Dentre os problemas na utilização da LDA, destacam-se:

- A densidade eletrônica na região nuclear (incluindo a camada de valência) não é bem reproduzida. A consequência é que os níveis de energia para os elétrons no átomo obtidas pela aproximação LDA são maiores que os valores obtidos pelo método de Hartree-Fock e experimentalmente. Esse problema também ocorre no tratamento de clusters e moléculas (KOHANOFF, 2006);
- Subestima o valor do gap, podendo apresentar valores 50% menores que o real. No caso do germânio por exemplo, a LDA não resulta em gap algum (LEE, 2016);
- O método é falho em sistemas que envolvem ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals (LEE, 2016);

- A LDA não é muito utilizada em cálculos de química quântica por não apresentar a precisão química (1 kcal/mol) necessária no tratamento quantitativo de dados envolvendo ligações químicas (CAPELLE, 2002);
- A LDA falha em tratar sistemas fortemente correlacionados, como óxidos de metais de transição. A LDA prediz, por exemplo, que o ferro e o cromo são materiais não magnéticos, sendo estes ferromagnético e antiferromagnéticos, respectivamente (LEE, 2016).

### 2.2.5 Funcionais de Troca e Correlação: Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

Na GGA, a energia de troca e correlação é um funcional que não depende apenas da densidade eletrônica, mas também do gradiente e derivadas de mais alta ordem da densidade. Assim, esse funcional pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho] F_{xc}[\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots] d^3r, \quad (2.68)$$

onde  $F_{xc}$  é chamado fator de intensificação, e é o termo responsável por modificar a LDA. Expandindo  $F_{xc}$ :

$$F_{xc}(q, p) = 1 + \frac{10}{81}p + \frac{146}{2025}q^2 - \frac{73}{405}qp + Dp^2 + o(\nabla p^6), \quad (2.69)$$

onde:

$$p = \frac{|\nabla\rho|^2}{4(3\pi^2)^{2/3}\rho^{8/3}}; \quad (2.70)$$

e:

$$q = \frac{\nabla^2\rho}{4(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}}, \quad (2.71)$$

os dois primeiros termos de (2.69) são conhecidos com exatidão, o terceiro é conhecido com uma precisão de 20% e o quarto é considerado como tendo  $D = 0$  (KOHANOFF, 2006). Substituindo (2.69) em (2.68), obtêm-se, até segunda ordem:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int A_{xc}[\rho] \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r + \int C_{xc}[\rho] \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} d^3r. \quad (2.72)$$

Ao longo dos anos, diversos modelos foram propostos para tratar do termo  $\epsilon_{xc}$ , como por exemplo:

- Funcional de Langreth-Mehl (LANGRETH; MEHL, 1981): foi o primeiro modelo de GGA proposto, onde  $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$  e:

$$\epsilon_x = \epsilon_x^{LDA} - a \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \left( \frac{7}{9} + 18f^2 \right); \quad (2.73)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_c^{RPA} - a \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \left( 2e^{-F} + 18f^2 \right), \quad (2.74)$$

com  $F = b|\nabla\rho(\vec{r})|/\rho(\vec{r})^{7/6}$ ,  $b = (9\pi)^{1/6}f$ ,  $a = \pi/(16(3\pi^2)^{4/3})$  e  $f = 0.15$ .

- Funcional BLYP (BECKE, 1988): esse funcional foi desenvolvido para reproduzir dados experimentais. Os termos em  $\epsilon_{xc}$  são dados por:

$$\epsilon_x = \epsilon_x^{LDA} \left( 1 - \frac{\beta}{2^{1/3}A_x} \frac{x^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}(x)} \right); \quad (2.75)$$

$$\epsilon_c = -\frac{a}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[ C_F\rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left( t_w + \frac{1}{2}\nabla^2\rho \right) \right] \right\}, \quad (2.76)$$

onde  $x = 2^{1/3}|\nabla\rho(\vec{r})|/\rho(\vec{r})^{4/3}$ ,  $A_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$ ,  $\beta = 0.0042$  e  $t_w = 1/8(|\nabla\rho|^2/\rho - \nabla^2\rho)$

- Funcional PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996): Esse funcional foi proposto para satisfazer várias condições sobre a densidade eletrônica em detrimento de termos energéticos menos importantes. Nesse modelo, a fator de intensificação atua sobre o termo de troca, e é escrito como:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (2.77)$$

onde  $\mu = 0.21951$ ,  $s = |\nabla\rho(\vec{r})|/(2k_f\rho)$  e  $k = 0.804$ . Os valores de  $k$  e  $\mu$  têm valores diferentes para outros modelos. Assim, a energia de troca no funcional PBE é:

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_x^{LDA}[\rho]F_x(s)d^3r. \quad (2.78)$$

A energia de correlação é dada por:

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})[\epsilon_c^{LDA}(\rho, \xi) + H(\rho, \xi, t)]d^3r, \quad (2.79)$$

com:

$$H(\rho, \xi, t) = \frac{e^2\gamma\phi^3}{a_0} \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\}, \quad (2.80)$$

onde:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ e^{-\epsilon_c^{LDA}[\rho](\gamma\phi^3 e^2 a_0^{-1})} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.81)$$

e  $t = |\nabla\rho(\vec{r})|/(2\phi k_s\rho)$ ,  $k_s$  é o número de onda de Thomas-Fermi,  $\phi(\xi) = [(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]/2$ ,  $\beta = 0.066725$  e  $\gamma = 0.031091$  e  $\xi$  é a densidade de magnetização.

Existem ainda diversos outros funcionais para a energia de troca e correlação. O funcional PBEsol é o funcional PBE com uma alteração nos parâmetros  $\beta$  e  $\mu$ , modificados para melhorar os cálculos em sólidos. Uma revisão do funcional PBE foi proposto, chamado

RPBE, onde ocorrem melhoras no tratamento de adsorções e sistemas com ligações de hidrogênio (KOHANOFF, 2006). Outros tipos de funcionais disponíveis são os Meta-GGAs, onde a energia de troca e correlação, além de possuírem dependência na densidade e as derivadas espaciais das densidades, também possuem dependência na densidade de energia cinética  $\tau(\vec{r})$ :

$$\tau(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.82)$$

Os funcionais Meta-GGAs também resultam em bons resultados, comparáveis com os melhores GGAs disponíveis (CAPELLE, 2002).

As diferenças entre os resultados obtidos do GGA em relação ao LDA são as seguintes (KOHANOFF, 2006):

- Melhora na energia de ligação e na energia atômica;
- Melhora no tamanho de ligação e ângulos;
- Melhora relativa no tratamento de sistemas com ligações de hidrogênio;
- O valor de energia de gap calculada pela GGA tem uma melhora pouco significativa em relação a LDA;
- As constantes de rede de metais nobres como Ag, Au e Pt são superestimadas. Os valores obtidos pela LDA são mais próximos do experimental;
- A GGA obtém resultados que se aproximam da precisão química estabelecida (CAPELLE, 2002).

## 2.3 PROJECTOR AUGMENTED WAVE - PAW

### 2.3.1 Definições

Como foi visto nas seções anteriores, as funções de onda dos elétrons mais internos dos átomos são descritos por funções de onda bem localizadas em torno dos núcleos, com probabilidade zero de medir a posição dos elétrons em regiões intersticiais. Esses estados eletrônicos são chamados de estados de caroço. Por outro lado, os elétrons de valência possuem uma função de onda suave nas regiões intersticiais, e possuem um comportamento altamente oscilatório nas regiões próximas do núcleo devido ao fato de que a energia total desses elétrons serem maiores que as dos elétrons de caroço. Esse comportamento oscilatório dos elétrons de valência torna necessário a utilização de um

grande número de ondas planas nas regiões de caroço, e o custo computacional necessário no tratamento de sistema com um grande número de átomos torna o cálculo inviável. O método dos pseudopotenciais tenta resolver esse problema, substituindo uma função de onda all electron (AE) por uma pseudofunção, que é suave e sem nós, diminuindo o número de ondas planas necessárias na descrição do sistema. No entanto, para alguns sistemas (como elétrons d e f), as ondas planas devem ser substituídas por uma base mais complicada. Outro problema é que, no tratamento de sistemas onde alguns elétrons mais internos devem ser considerados como elétrons de valência, os pseudopotenciais construídos perdem a sua transferibilidade.

O método PAW (ROSTGAARD, 2009 apud BLÖCHL, 1994) é uma generalização do método dos pseudopotenciais, com a diferença de que é um modelo que considera a função de onda AE completa, com todo o comportamento oscilatório nas regiões de caroço, e o potencial pode ser completamente determinado pela densidade eletrônica, ao mesmo tempo em que mantém a simplicidade do método dos pseudopotenciais.

Para iniciar o assunto, é necessário estabelecer algumas definições:

- Todo o espaço é subdividido em regiões esféricas centradas nos átomos chamadas de regiões aumentadas, cada região formando um sítio  $R$  com volume  $\Omega_R$ , com a propriedade de que essas regiões não se sobrepõem. Todo o resto do espaço é denominado região intersticial;
- Define-se uma função  $\tilde{\phi}_i^R(\vec{r})$  na região aumentada pertencente ao  $R$ -ésimo átomo, chamada de pseudofunção parcial, ou onda parcial PS. Essa função deve ser suave e sem nós;
- Define-se o operador  $\hat{\tau} = 1 + \sum_R \hat{\tau}_R$ , onde  $\hat{\tau}_R$  atua apenas nas funções que se encontram na região aumentada  $\Omega_R$ ;
- A função  $\phi_i^R(\vec{r})$  é obtida pela operação:

$$\phi_i^R(\vec{r}) = \hat{\tau} \tilde{\phi}_i^R(\vec{r}), \quad (2.83)$$

e é chamada de onda parcial AE. Essa função deve ser igual a onda parcial PS nas regiões intersticiais, e possui comportamento oscilatório em  $\Omega_R$ ;

- A função  $\psi_n(\vec{r})$  é a função de onda AE para os elétrons de valência (sendo também os orbitais de Kohn-Sham), e é escrita como:

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i^R(\vec{r}), \text{ dentro de } \Omega_R. \quad (2.84)$$



- A função  $\tilde{\psi}_n(\vec{r})$  é a função de onda PS para os elétrons de valência, e é escrita como:

$$\tilde{\psi}_n(\vec{r}) = \sum_i c_i \tilde{\phi}_i^R(\vec{r}), \text{ dentro de } \Omega_R, \quad (2.85)$$

e obedece a relação:

$$\psi(\vec{r})_n = \hat{\tau} \tilde{\psi}_n(\vec{r}). \quad (2.86)$$

A função  $\tilde{\psi}_n(\vec{r})$  é suave e sem nós, e deve ser igual a  $\tilde{\psi}_n(\vec{r})$  nas regiões intersticiais;

- A função de onda AE pode ser escrita como:

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_{i,R} c_{i,R} [\phi_i^R(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^R(\vec{r})]. \quad (2.87)$$

- Com a condição de que o operador  $\hat{\tau}$  seja linear, os coeficientes  $c_{i,R}$  são dados por:

$$c_{i,R} = \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\psi}_n \rangle = \int \tilde{p}_i^{R*}(\vec{r}) \tilde{\psi}_n(\vec{r}) d^3r, \quad (2.88)$$

onde  $\tilde{p}_i^R(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \hat{p}_i^R \rangle$  é chamado operador projeção, e possui a seguinte propriedade:

$$\sum_i |\tilde{p}_i^R\rangle \langle \tilde{\phi}_i^R| = 1, \text{ dentro de } \Omega_R. \quad (2.89)$$

Com essa definição,  $\hat{\tau}$  e  $\psi_n$  podem ser reescritas:

$$\begin{aligned} \hat{\tau} &= 1 + \sum_{i,R} [|\phi_i^R\rangle - |\tilde{\phi}_i^R\rangle] \langle \tilde{p}_i^R|; \\ \psi_n(\vec{r}) &= \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_{i,R} [\phi_i^R(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^R(\vec{r})] \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\psi}_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.90)$$

Define-se também as seguintes funções:

$$\begin{aligned} \psi_n^R(\vec{r}) &= \sum_i \phi_i^R(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\psi}_n \rangle; \\ \tilde{\psi}_n^R(\vec{r}) &= \sum_i \tilde{\phi}_i^R(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\psi}_n \rangle, \end{aligned} \quad (2.91)$$

e a função de onda AE torna-se:

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_R [\psi_n^R(\vec{r} - \vec{R}) - \tilde{\psi}_n^R(\vec{r} - \vec{R})], \quad (2.92)$$

onde  $\vec{R}$  indica a posição do átomo localizado na região aumentada R, e a subtração  $\vec{r} - \vec{R}$  indica que colocamos o referencial centrado na região aumentada R.

- Assume-se que as funções de onda dos elétrons de caroço estão completamente localizadas no interior das regiões aumentadas, não sendo alteradas pela formação

de moléculas ou sólidos, em uma aproximação chamada de caroço-congelado. A função de onda AE para os elétrons de caroço é igual a onda parcial AE nessa aproximação:

$$\psi_n^{c,R}(\vec{r}) = \phi_i^{c,R}(\vec{r}). \quad (2.93)$$

Assim, a função de onda AE foi separada em suas componentes; destas, apenas as ondas parciais AE são oscilatórias, mas com a vantagem de que são bem localizadas nos diferentes sítios  $R$ . Pode-se a partir de agora tratar cada um dos termos separadamente.

### 2.3.2 Valores Esperados

O valor esperado de algum operador  $\hat{O}$  é dado por (utilizando a notação de Dirac):

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle + \sum_{R,i} \langle \phi_i^{c,R} | \hat{O} | \phi_i^{c,R} \rangle, \quad (2.94)$$

onde o último termo se refere aos elétrons de caroço. O primeiro termo pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle &= \langle \tilde{\psi}_n | \hat{O} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_R (\langle \psi_n^R | \hat{O} | \psi_n^R \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^R | \hat{O} | \tilde{\psi}_n^R \rangle) + \\ &+ \sum_R (\langle \psi_n^R - \tilde{\psi}_n^R | \hat{O} | \tilde{\psi}_n - \tilde{\psi}_n^R \rangle + \langle \tilde{\psi}_n - \tilde{\psi}_n^R | \hat{O} | \psi_n^R - \tilde{\psi}_n^R \rangle) + \\ &+ \sum_{R \neq R'} (\langle \psi_n^R - \tilde{\psi}_n^R | \hat{O} | \psi_n^{R'} - \tilde{\psi}_n^{R'} \rangle). \end{aligned} \quad (2.95)$$

O termo  $\psi_n^R - \tilde{\psi}_n^R$  é zero fora da região aumentada. Por outro lado, o termo  $\tilde{\psi}_n - \tilde{\psi}_n^R$  é zero dentro da região aumentada. O último termo é o valor esperado entre estados pertencentes a duas regiões aumentadas diferentes. Assim, o valor dos dois últimos termos em (2.128) é zero, a menos que o operador  $\hat{O}$  seja não-local.

O segundo termo em (2.95) pode ser reescrito:

$$\begin{aligned} \sum_n f_n \langle \psi_n^R | \hat{O} | \psi_n^R \rangle &= \sum_n f_n \sum_{i,j} \langle \phi_i^R P_{n,i}^R | \hat{O} | \phi_j^R P_{n,j}^R \rangle = \\ &= \sum_{i,j} \langle \phi_i^R | \hat{O} | \phi_j^R \rangle \sum_n f_n P_{n,i}^R P_{n,j}^R, \end{aligned} \quad (2.96)$$

onde foi utilizado o operador matriz de densidade, definido por:

$$D_{i,j}^R = f_n P_{n,i}^R P_{n,j}^R = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i^R \rangle \langle \tilde{p}_j^R | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (2.97)$$

assim, obtém-se o valor esperado do operador  $\hat{O}$  (considerando que ele seja local):

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{O} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{i,j,R} (\langle \phi_i^R | \hat{O} | \phi_j^R \rangle - \langle \tilde{\phi}_i^R | \hat{O} | \tilde{\phi}_j^R \rangle) D_{i,j}^R + \sum_{R,i} \langle \phi_i^{c,R} | \hat{O} | \phi_i^{c,R} \rangle. \quad (2.98)$$

### 2.3.3 Densidade

A densidade eletrônica é calculada pelo valor esperado do operador  $|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|$ . Como o operador é local, pode-se utilizar a equação (2.98):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n f_n |\tilde{\psi}_n(\vec{r})|^2 + \sum_{i,j,R} [\phi_i^R(\vec{r})\phi_j^R(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^R(\vec{r})\tilde{\phi}_j^R(\vec{r})] D_{i,j}^R + \sum_{R,i} |\phi_i^{c,R}(\vec{r})|^2, \quad (2.99)$$

o último termo é chamado de densidade de caroço, e pode ser escrito como:

$$\rho_c(\vec{r}) = \tilde{\rho}_c(\vec{r}) + \sum_R (\rho_c^R(\vec{r}) - \tilde{\rho}_c^R(\vec{r})) \quad (2.100)$$

onde  $\tilde{\rho}_c(\vec{r})$  é uma função suave, e é igual a  $\rho_c(\vec{r})$  fora da região aumentada. O mesmo vale para  $\rho_c^R(\vec{r})$  e  $\tilde{\rho}_c^R(\vec{r})$ . Assim, reescreve-se (2.99):

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \sum_R [\rho^R(\vec{r}) - \tilde{\rho}^R(\vec{r})], \quad (2.101)$$

onde:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\vec{r}) &= \sum_n f_n |\tilde{\psi}_n(\vec{r})|^2 + \tilde{\rho}_c(\vec{r}); \\ \rho^R(\vec{r}) &= \sum_{i,j} \phi_i^R(\vec{r})\phi_j^R(\vec{r}) D_{i,j}^R + \rho_c^R(\vec{r}); \\ \tilde{\rho}^R(\vec{r}) &= \sum_{i,j} \tilde{\phi}_i^R(\vec{r})\tilde{\phi}_j^R(\vec{r}) D_{i,j}^R + \tilde{\rho}_c^R(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.102)$$

### 2.3.4 Contribuições Semi-locais

Como o operador energia cinética é um operador semi-local, pode-se fazer uso da equação (2.98):

$$\hat{T}_s[\psi_n] = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_R (T_c^R + \Delta T^R), \quad (2.103)$$

onde:

$$T_c^R = \sum_i \langle \phi_i^{c,R} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i^{c,R} \rangle;$$

$$\Delta T^R = \sum_{i,j} (\langle \phi_i^R | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j^R \rangle - \langle \tilde{\phi}_i^R | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_j^R \rangle) D_{i,j}^R. \quad (2.104)$$

O funcional de troca e correlação pode ser escrito como:

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}[\tilde{\rho}] + \sum_R ([E_{xc}[\rho^R] - E_{xc}[\tilde{\rho}^R]]). \quad (2.105)$$

### 2.3.5 Contribuições Não-locais

Começa-se introduzindo a notação:

$$(f|g) = \int \frac{f^*(\vec{r})g(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r';$$

$$(f|f) = ((f)). \quad (2.106)$$

A energia de interação eletrostática é escrita como:

$$E_c[\rho] = U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] = \frac{1}{2}((\rho)) + (\rho | \sum_R Z^R) + \frac{1}{2} \sum_{R \neq R'} (Z^R | Z^{R'}), \quad (2.107)$$

onde  $Z^R(\vec{r}) = -z^R \delta(\vec{r} - \vec{R})$  é a densidade de carga do núcleo, localizado dentro da região aumentada  $R$  e  $z^R$  é o número atômico do núcleo. O termo de Hartree é inconveniente, pois ele depende de integrais que envolvem  $\rho$  que possuem carga elétrica diferente de zero. Assim, utiliza-se uma nova densidade, chamada de densidade neutra total:

$$n(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) + \sum_R Z^R(\vec{r}), \quad (2.108)$$

e a energia torna-se:

$$E_c[\rho] = U'_H[n] = \frac{1}{2}((\rho + \sum_R Z^R))' \quad (2.109)$$

onde o sinal ' é utilizado para mostrar que o termo de Hartree novo gera erros, devido aos termos de auto-interação do núcleo  $((Z^R)|(Z^R))$ . No entanto, esses erros são corrigidos

no método PAW. O termo em (2.109) pode ser expandido:

$$\begin{aligned} ((\rho + \sum_R Z^R)) &= ((\tilde{\rho} + \sum_R [\rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R])) = \\ &= ((\tilde{\rho})) + \sum_{R,R'} (\rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R | \rho^{R'} - \tilde{\rho}^{R'} + Z^{R'}) + 2 \sum_R (\tilde{\rho} | \rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R), \end{aligned} \quad (2.110)$$

o primeiro termo em (2.110) é matematicamente problemático, pois depende de uma densidade que apresenta uma carga total diferente de zero. O segundo termo também é problemático, pois o número de termos cresce muito com o aumento do tamanho do sistema. O último termo possui integrais com “grids” incompatíveis. Para resolver o problema, pode-se adicionar e subtrair um termo de correção  $\sum_R \tilde{Z}^R$  a densidade  $\rho$  em (2.109), obtendo a expressão:

$$\begin{aligned} ((\rho + \sum_R \tilde{Z}^R + \sum_R [Z^R - \tilde{Z}^R])) &= ((\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R)) + \\ &+ \sum_{R,R'} (\rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R - \tilde{Z}^R | \rho^{R'} - \tilde{\rho}^{R'} + Z^{R'} - \tilde{Z}^{R'}) + \\ &+ 2 \sum_R (\tilde{\rho} + \sum_{R'} \tilde{Z}^{R'} | \rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R - \tilde{Z}^R). \end{aligned} \quad (2.111)$$

O termo de correção  $\tilde{Z}^R(\vec{r})$  é adicionado de modo que a densidade  $\rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R - \tilde{Z}^R$  não apresente momentos de multipolo resultante, fazendo com que a integral:

$$\int Y_L(\widehat{\vec{r} - \vec{R}}) (\rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R - \tilde{Z}^R) r^l d^3r, \quad (2.112)$$

seja nula. Considerando também que  $\tilde{\rho}^R(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r})$  dentro da região aumentada, a expansão (2.111) se torna:

$$\begin{aligned} ((\rho + \sum_R Z^R)) &= ((\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R)) + \sum_R ((\rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R - \tilde{Z}^R)) + \\ &+ 2 \sum_R (\tilde{\rho} + \tilde{Z}^R | \rho^R - \tilde{\rho}^R + Z^R - \tilde{Z}^R) = \\ &= ((\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R)) + \sum_R \left( ((\rho^R + Z^R))' - ((\tilde{\rho}^R + \tilde{Z}^R)) \right), \end{aligned} \quad (2.113)$$

e a energia de interação eletrostática é dada por:

$$E_c[\rho] = \frac{1}{2} ((\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R)) + \frac{1}{2} \sum_R \left( ((\rho^R)) + 2(\rho^R | Z^R) - ((\tilde{\rho}^R + \tilde{Z}^R)) \right). \quad (2.114)$$

Ainda precisa-se determinar o termo de correção  $\sum_R \tilde{Z}^R(\vec{r})$ . Este termo pode ser escrito como:

$$\tilde{Z}^R(\vec{r}) = \sum_{l,m} Q_{l,m}^R \tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}), \quad (2.115)$$

onde define-se  $\tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r})$  como sendo uma função suave localizada dentro da região aumentada  $R$ , com a seguinte propriedade:

$$\int r^l Y_{l,m}(\widehat{\vec{r} - \vec{R}}) \tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}) d^3r = \delta(l - l') \delta(m - m'). \quad (2.116)$$

com essa definição,  $Q_{l,m}^R$  é escrito como:

$$Q_{l,m}^R = \int r^l Y_{l,m}(\hat{r}) [\rho^R(\vec{r}) - \tilde{\rho}^R(\vec{r}) + Z^R(\vec{r})] d^3r. \quad (2.117)$$

e, retornando as definições (2.102), lembrando de que as densidades de caroço  $\rho_c^R(\vec{r})$  e  $\tilde{\rho}_c^R(\vec{r})$  são esfericamente simétricas, tem-se:

$$\begin{aligned} \rho_c^R(\vec{r}) &= Y_{0,0} \rho_c^R(r); \\ \tilde{\rho}_c^R(\vec{r}) &= Y_{0,0} \tilde{\rho}_c^R(r), \end{aligned} \quad (2.118)$$

e, reescrevendo (2.117):

$$Q_{l,m}^R = \Delta^R \delta(l - 0) + \sum_{i,j} \Delta_{l,m,i,j}^R D_{i,j}^R, \quad (2.119)$$

onde:

$$\begin{aligned} \Delta^R &= \int [\rho_c^R(r) - \tilde{\rho}_c^R(r)] dr - \frac{z^R}{\sqrt{4\pi}}; \\ \Delta_{l,m,i,j} &= \int r^l Y_{l,m} [\phi_i^R(\vec{r}) \phi_j^R(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^R(\vec{r}) \tilde{\phi}_j^R(\vec{r})] d^3r. \end{aligned} \quad (2.120)$$

Com todas as informações, pode-se reescrever a energia eletrostática de uma maneira mais completa. Começa-se com:

$$E_C[\rho] = E_H[\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R] + \sum_R \Delta E_c^R[\{D_{i,j}^R\}], \quad (2.121)$$

onde o último termo pode ser considerado como funcional da densidade de matriz, e pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \Delta E_c^R[\{D_{i,j}^R\}] &= \frac{1}{2}((\rho^R)) + (\rho^R|Z^R) - \frac{1}{2}((\tilde{\rho}^R)) - (\tilde{\rho}^R|\tilde{Z}^R) - \frac{1}{2}((\tilde{Z}^R)) = \\ &= \frac{1}{2}[(\rho_c^R) - (\tilde{\rho}_c^R)] - z^R \int \frac{\rho_c^R(\vec{r})}{r} d^3r - \sum_{l,m} Q_{l,m}^R (\tilde{\rho}_c^R|\tilde{g}_{l,m}^R) + \\ &+ \sum_{i,j} D_{i,j}^{R*} \left[ (\phi_i^R \phi_j^R|\rho_c^R) - (\tilde{\phi}_i^R \tilde{\phi}_j^R|\tilde{\rho}_c^R) - z^R \int \frac{\phi_i^R(\vec{r}) \phi_j^R(\vec{r})}{r} d^3r - \sum_{l,m} Q_{l,m}^R (\tilde{\phi}_i^R \tilde{\phi}_j^R|\tilde{g}_{l,m}^R) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,p} D_{i,j}^{R*} \left[ (\phi_i^R \phi_j^R|\phi_k^R \phi_p^R) - (\tilde{\phi}_i^R \tilde{\phi}_j^R|\tilde{\phi}_k^R \tilde{\phi}_p^R) \right] D_{k,p}^R - \frac{1}{2} \sum_{l,m,l',m'} Q_{l,m}^R Q_{l',m'}^R (\tilde{g}_{l,m}^R|\tilde{g}_{l',m'}^R) \end{aligned} \quad (2.122)$$

O termo  $\tilde{g}_{l,m}^R$  pode ser escrito como um produto entre os harmônicos esféricos e uma

função radial. Então o termo  $(\tilde{g}_{l,m}^R | \tilde{g}_{l',m'}^R)$  é proporcional a  $\delta(l-l')\delta(m-m')$ . Outra simplificação pode ser feita lembrando que  $\tilde{\rho}_c^R(\vec{r}) = Y_{0,0}\tilde{\rho}_c^R(r)$ , fazendo com que o termo  $(\tilde{\rho}_c^R | \tilde{g}_{l,m}^R)$  seja proporcional a  $\delta(l)\delta(m)$ , eliminando o somatório em  $l$  e  $m$ . Assim, substituindo  $Q_{l,m}^R$  pelos termos em (2.119), obtém-se:

$$\Delta E_c^R[\{D_{i,j}^R\}] = \Delta C^R + \sum_{i,j} \Delta C_{i,j}^R D_{i,j}^R + \sum_{i,j,k,p} D_{i,j}^{R*} \Delta C_{i,j,k,p}^R D_{k,p}^R, \quad (2.123)$$

onde:

$$\begin{aligned} \Delta C^R &= \frac{1}{2} [((\rho_c^R)) - ((\tilde{\rho}_c^R)) - (\Delta^R)^2((\tilde{g}_{0,0}^R))] - \Delta^R(\tilde{\rho}_c^R | \tilde{g}_{0,0}^R) - \sqrt{4\pi} z^R \int \frac{\rho_c^R(\vec{r})}{r} d^3r; \\ \Delta C_{i,j}^R &= (\phi_i^R \phi_j^R | \rho_c^R) - (\tilde{\phi}_i^R \tilde{\phi}_j^R | \tilde{\rho}_c^R) - z^R \int \frac{\phi_i^R(\vec{r}) \phi_j^R(\vec{r})}{r} d^3r - \Delta^R(\tilde{\phi}_i^R \tilde{\phi}_j^R | \tilde{g}_{0,0}^R) - \\ &\quad - \Delta_{0,0,i,j}^R [\Delta^R(\tilde{\rho}_c^R | \tilde{g}_{0,0}^R) + ((\tilde{g}_{0,0}^R))]; \\ \Delta C_{i,j,k,p}^R &= \frac{1}{2} [(\phi_i^R \phi_j^R | \phi_k^R \phi_p^R) - (\tilde{\phi}_i^R \tilde{\phi}_j^R | \tilde{\phi}_k^R \tilde{\phi}_p^R)] - \\ &\quad - \sum_{l,m} \left[ \frac{1}{2} \Delta_{l,m,i,j}^R (\tilde{\phi}_i^R \tilde{\phi}_j^R | \tilde{g}_{l,m}^R) - \frac{1}{2} \Delta_{l,m,k,p}^R (\tilde{\phi}_k^R \tilde{\phi}_p^R | \tilde{g}_{l,m}^R) + \Delta_{i,j}^R ((\tilde{g}_{l,m}^R)) \Delta_{k,p}^R \right]. \end{aligned} \quad (2.124)$$

### 2.3.6 Equação de Kohn-Sham Transformada

Para calcular o valor da energia e os valores esperados dos observáveis em geral, é necessário descobrir os elementos da matriz de densidade  $D_{i,j}^R = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i^R \rangle \langle \tilde{p}_j^R | \tilde{\psi}_n \rangle$ , e para isso, precisamos de um método para encontrar a função de onda PS  $|\tilde{\psi}_n\rangle$ . Deste modo, precisa-se resolver a equação de Kohn-Sham:

$$\hat{H} \tilde{\psi}_n(\vec{r}) = \epsilon_n \hat{S} \tilde{\psi}_n(\vec{r}), \quad (2.125)$$

onde  $\hat{S} = \hat{T}^\dagger \hat{T}$  e  $\hat{H} = \hat{T}^\dagger \hat{H} \hat{T}$  é o Hamiltoniano transformado. As autofunções devem ser ortogonais:

$$\langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\psi}_m \rangle = \delta(n-m), \quad (2.126)$$

e o operador  $\hat{S}$  é escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{S} &= (1 + \sum_R \hat{T}^R)^\dagger (1 + \sum_R \hat{T}^R) = 1 + \sum_R (1 + \hat{T}^{R\dagger} + \hat{T}^R + \hat{T}^{R\dagger} \hat{T}^R) = \\ &= 1 + \sum_{R,i,j} |\tilde{p}_i^R\rangle \sqrt{4\pi} \Delta_{0,0,i,j}^R \langle \tilde{p}_j^R|. \end{aligned} \quad (2.127)$$

A forma do Hamiltoniano transformado, bem como as forças que atuam no sistema e uma forma para as funções de onda parciais e para as pseudofunções de onda parciais

serão descritas no apêndice B.

## 2.4 A EQUAÇÃO DE DIRAC

A equação de Dirac é uma variação da equação de Schrödinger, que leva em consideração partículas relativísticas de spin meio, e deve ser usada no tratamento de átomos pesados (com grande número atômico). A equação de Dirac é escrita como (MARTIN, 2004 apud DIRAC, 1928):

$$\left[ c\alpha \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + \beta mc^2 \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.128)$$

onde:

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (2.129)$$

e:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.130)$$

As matrizes  $\alpha$  e  $\beta$  são de ordem 4, então é possível escrever  $\psi(\vec{r})$  como sendo:

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i\epsilon t}{\hbar}} \begin{pmatrix} \phi(\vec{r}) \\ \chi(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (2.131)$$

onde  $\phi(\vec{r})$  e  $\chi(\vec{r})$  são spinores de ordem 2. Substituindo (2.131) em (2.128), obtêm-se as seguintes equações acopladas:

$$c \left[ \frac{\hbar}{i} \sigma \cdot \vec{\nabla} \right] \chi(\vec{r}) = [\epsilon - \hat{V} - mc^2] \phi(\vec{r}); \quad (2.132)$$

$$c \left[ \frac{\hbar}{i} \sigma \cdot \vec{\nabla} \right] \phi(\vec{r}) = [\epsilon - \hat{V} + mc^2] \chi(\vec{r}), \quad (2.133)$$

onde  $\sigma$  são as matrizes de Pauli e  $\hat{V}$  é esfericamente simétrico. A função de onda pode ser reescrita como:

$$\psi(\vec{r}) = e^{-\frac{i\epsilon t}{\hbar}} \begin{pmatrix} g_{nj}(r) \phi_{jm}^l \\ i f_{nj}(r) \frac{\sigma \cdot \vec{r}}{r} \phi_{jm}^l \end{pmatrix}. \quad (2.134)$$



Para  $j = l + 1/2$ :

$$\phi_{jm}^l = \sqrt{\frac{1 + 1/2 + m}{2l + 1}} Y_l^{m-1/2} \chi_{1/2,1/2} + \sqrt{\frac{1 + 1/2 - m}{2l + 1}} Y_l^{m+1/2} \chi_{1/2,-1/2}, \quad (2.135)$$

e, para  $j = l - 1/2$ :

$$\phi_{jm}^l = \sqrt{\frac{1 + 1/2 - m}{2l + 1}} Y_l^{m-1/2} \chi_{1/2,1/2} + \sqrt{\frac{1 + 1/2 + m}{2l + 1}} Y_l^{m+1/2} \chi_{1/2,-1/2}, \quad (2.136)$$

onde  $Y_l$  são os harmônicos esféricos. Fazendo a substituição de variáveis:

$$\epsilon' = \epsilon - mc^2; \quad (2.137)$$

$$M(r) = m + \frac{\epsilon' - V(r)}{2c^2}; \quad (2.138)$$

e:

$$k = \pm(j + 1/2), \quad (2.139)$$

o sinal de + em  $k$  ocorre quando  $l = j + 1/2$ , e o de - ocorre quando  $l = j - 1/2$ . Para outros valores de  $l$ ,  $k(k + 1) = l(l + 1)$ . As equações acopladas (2.132) e (2.133) ficam com a seguinte forma:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dg_{nk}}{dr} \right] + \left[ V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] g_{nk} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{dg_{nk}}{dr} + \\ - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{(1+k)}{r} g_{nk} = \epsilon' g_{nk}, \end{aligned} \quad (2.140)$$

e:

$$\frac{df_{nk}}{dr} = \frac{1}{\hbar c} (V - \epsilon') g_{nk} + \frac{(k-1)}{r} f_{nk}, \quad (2.141)$$

o último termo antes da igualdade em (2.140) é o termo de acoplamento spin-órbita. As equações (2.140) e (2.141) são válidas para potenciais esfericamente simétricos. O termo de acoplamento spin-órbita pode ser reescrito usando a relação:

$$\vec{L} \cdot \sigma \phi_{km} = -\hbar(1+k) \phi_{km}. \quad (2.142)$$

### 2.4.1 Equação Escalar-Relativística

Se o termo de acoplamento spin-órbita for suficiente pequeno, ele pode ser ignorado da equação e tratado como uma pequena perturbação. As equações (2.140) e (2.141) são

reescritas:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} \right] + \left[ V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tilde{g}_{nl} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} = \epsilon' \tilde{g}_{nl}; \quad (2.143)$$

e:

$$\tilde{f}_{nl} = \frac{\hbar}{2Mc} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr}, \quad (2.144)$$

onde  $\tilde{g}_{nl}$  e  $\tilde{f}_{nl}$  são funções aproximadas, que devem ser normalizadas:

$$\int (\tilde{g}_{nl} + \tilde{f}_{nl}) r^2 d^3r = 1. \quad (2.145)$$

A equação (2.143) é chamada de equação escalar relativística. Resolvendo esta equação, utiliza-se a teoria da perturbação com o Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\hbar}{2M^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\hat{V}}{dr} \vec{L} \cdot \vec{\sigma}. \quad (2.146)$$

O tratamento relativístico dado a elétrons nessa seção foi feito considerando que o potencial  $\hat{V}$  é esféricamente simétrico, o que não é um problema, já que os elétrons mais próximos do núcleo formam camadas fechadas e são as partículas que necessitam tratamento relativístico, devido ao fato de que  $dV/dr$  é grande perto dos núcleos.



### 3 RESULTADOS

#### 3.1 METODOLOGIA

Todos os cálculos computacionais descritos neste capítulo foram feitos utilizando o código VASP, no qual está implementada Teoria do Funcional da Densidade e o método PAW. Os termos de troca e correlação foram tratados pela aproximação GGA, utilizando o funcional PBE. Os detalhes sobre estes métodos foram vistos na fundamentação teórica.

As configurações atômicas iniciais das diferentes estruturas utilizadas neste trabalho foram obtidas de estudos publicados na literatura. Em uma primeira aproximação, foram feitos cálculos estáticos e mudadas as constantes de rede, até ser encontrado um valor mínimo de energia através de uma interpolação dos pontos próximos ao mínimo por uma equação de segundo grau. Posteriormente, todas as estruturas foram otimizadas utilizando o método do gradiente conjugado.

Para o cálculo da energia de ligação entre as nanopartículas de ouro e os diferentes substratos, foi utilizada a equação:

$$E = E_f - E_i \quad (3.1)$$

onde o  $E_f$  corresponde a energia final, ou seja, a configuração de mais baixa energia obtida da otimização do sistema interagente substrato+partícula de ouro. A energia inicial  $E_i$  corresponde a soma das energias da partícula de ouro e do substrato, isoladas. Devido ao grande número de átomos utilizados nos cálculos deste trabalho, o termo  $E_f$  foi obtido, primeiramente, otimizando a estrutura sem o acoplamento spin-órbita. Uma vez que as estruturas atingiram um mínimo de energia dentro da precisão estabelecida, novos cálculos estáticos foram feitos, desta vez com a adição do termo spin-órbita. Foi também levado em consideração a energia de interação de van der Waals.

Os sistemas considerados neste trabalho formam células unitárias grandes, e conseqüentemente, a primeira zona de Brillouin é pequena. Desta forma, utilizamos apenas um ponto  $\vec{k}$  em todos os cálculos (ponto  $\Gamma$ ). De fato, fizemos testes mudando o número de pontos  $\vec{k}$  utilizados, e não obtemos diferenças significativas nas energias.

O valor da energia de corte na expansão das funções de Bloch em termos de uma base de ondas planas (ENCUT) define o valor do vetor da rede recíproca de maior módulo na expansão em ondas planas ( $G_{cut}$ ) pela expressão:

$$ENCUT = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut} \quad (3.2)$$
$$|\vec{G} - \vec{k}| < G_{cut}.$$

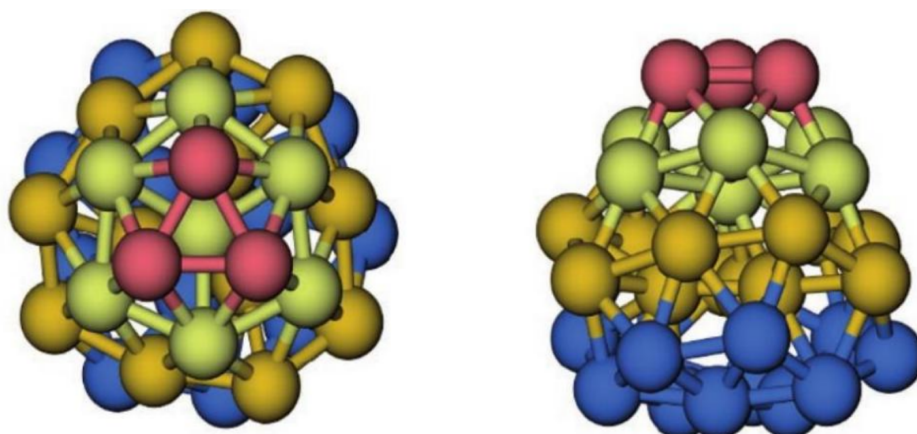
Assim, para o valor de  $G_{cut}$  estabelecido, define-se o número de termos da expansão em ondas planas para cada valor de  $\vec{k}$ . Todos os cálculos deste trabalho foram feitos utilizando ENCUT = 600 eV, valor que resultou em uma boa convergência da energia total do sistema.

### 3.2 CLUSTER DE OURO

Para encontrar o número de átomos de ouro para o cluster utilizado neste trabalho, tomamos como base o trabalho realizado por Tsunoyama e Tsukuda (TSUNOYAMA; TSUKUDA, 2009). Neste trabalho, os autores encontraram, via espectroscopia de massa, os números mágicos de clusters de ouro estabilizados por PVP (vinylpyrrolidone). Os autores analisaram clusters de ouro preparados por métodos diferentes, a temperaturas diferentes, e concluíram que existe uma relação entre o método de sintetização dos clusters e o número de átomos que formam a maior quantidade de clusters de ouro. Os números mágicos encontrados foram de  $35 \pm 1$ ,  $43 \pm 1$ ,  $58 \pm 1$ ,  $70 \pm 1$ ,  $107 \pm 1$ ,  $130 \pm 1$ ,  $150 \pm 1$ . Desta maneira, resolvemos utilizar clusters de 34 átomos, o que também concorda bem com alguns resultados teóricos.

Para encontrar a estrutura mais estável de um cluster de ouro com 34 átomos, utilizamos o trabalho de Lechtken (LECHTKEN et al., 2007). Os autores utilizaram cálculos de DFT para estudar clusters com 34 átomos em diferentes simetrias:  $C_3$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$ ,  $C_{3h}$  e  $C_{2h}$ . Os autores encontraram que o cluster de ouro com 34 átomos com simetria  $C_3$  é o mais estável, sendo 0,05 eV mais baixo em energia do que a estrutura com segunda menor energia. A imagem desta estrutura é mostrada na figura 3.1.

Figura 3.1 – Estrutura do cluster de ouro com 34 átomos.

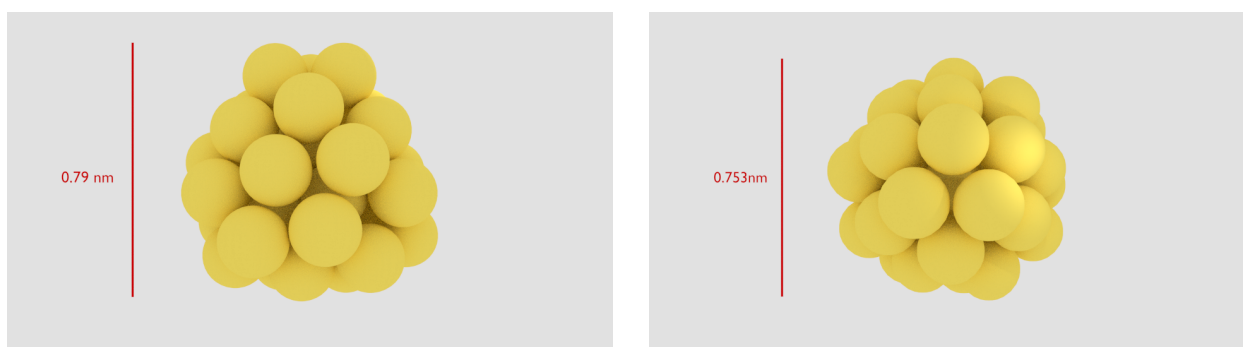


Fonte: (LECHTKEN et al., 2007)

Partindo de uma configuração inicial com simetria  $C_3$  (figura 3.1), realizamos cálculos estáticos alterando apenas as distâncias interatômicas. Então, fazendo uma interpola-

ção dos pontos próximos do mínimo com uma equação de segundo grau, derivando esta equação e igualando a zero, obtemos uma estrutura mais próxima da mais estável, com as distâncias atômicas próximas das corretas. Por fim, realizamos uma otimização estrutural sem nenhum vínculo de simetria, o que encerrou o trabalho de obtenção da estrutura mais estável do cluster. A estrutura obtida pode ser vista na figura 3.2.

Figura 3.2 – Estrutura mais estável do cluster de ouro com 34 átomos, vista de frente (figura da esquerda) e de cima (figura da direita), juntamente com os valores do diâmetro do cluster.



O diâmetro do cluster de ouro obtido é de, aproximadamente, 0,8 nm, com distâncias entre átomos de ouro vizinhos que vão de 2,68 até 2,81 Å. O valor total da energia obtida do cluster de ouro com estrutura mais estável foi de -98,82 eV.

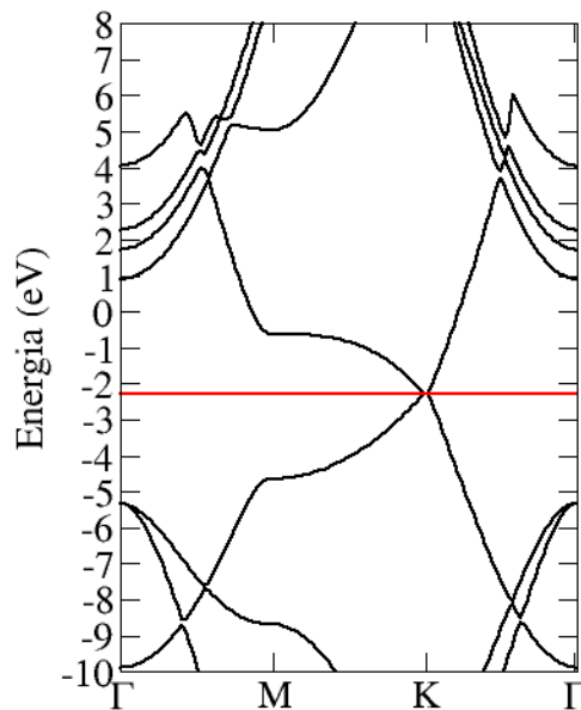
### 3.3 ENERGIA DE ADSORÇÃO DE CLUSTER DE OURO COM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

#### 3.3.1 Grafeno

A construção da folha de grafeno foi feita inicialmente com apenas 2 átomos de carbono. Estes dois átomos foram colocados de forma que resulte em uma célula unitária de uma rede hexagonal, que é a estrutura do grafeno. Este cálculo foi feito utilizando 65 pontos  $\vec{k}$  para a integração na zona de Brillouin. Cálculos estáticos foram feitos, mudando apenas a distância relativa entre os átomos. Posteriormente, uma equação de segundo grau foi utilizada para fazer uma interpolação entre os pontos próximos do mínimo, para então ser encontrado o parâmetro que resulte o valor mínimo da energia. Após isto foi feita uma otimização estrutural sem vínculo de simetria, e por fim, foi calculada a estrutura de bandas do grafeno, que pode ser vista na figura 3.3. A estrutura de bandas para o grafeno

esta em boa concordância com a encontrada na literatura, como por exemplo, em (RÓZ et al., 2015). Pode-se notar que a estrutura apresenta zero gap, com a formação do cone de Dirac no ponto K da zona de Brillouin.

Figura 3.3 – Estrutura de bandas do grafeno. A linha em vermelha representa a energia de Fermi.



Uma vez que o valor mínimo de energia total foi encontrado, foi aumentado o número de átomos na célula unitária, que passou a conter 128 átomos de carbono. O número de pontos  $\vec{k}$  foi reduzido para apenas um, o ponto  $\Gamma$ . O motivo disto é seguinte: precisa-se de uma célula unitária de tamanho suficiente para realizar cálculos de energia de ligação entre o ouro e o material bidimensional, de modo que um cluster de ouro não interaja com suas imagens situadas em células unitárias vizinhas. Como o volume da zona de Brillouin é inversamente proporcional ao volume da célula unitária utilizada, um ponto  $\vec{k}$  no espaço recíproco é suficiente para a convergência da energia do sistema. A célula unitária utilizada pode ser vista na figura 3.4. A distância entre os átomos de carbono no grafeno pode ser vista na figura 3.5, em boa concordância com as distâncias mostradas no artigo de Gupta e colaboradores (GUPTA; SAKTHIVEL; SEAL, 2015). A energia total encontrada para o grafeno foi de -1181,03 eV.

Figura 3.4 – Estrutura do grafeno com 128 átomos, juntamente com as dimensões da célula unitária.

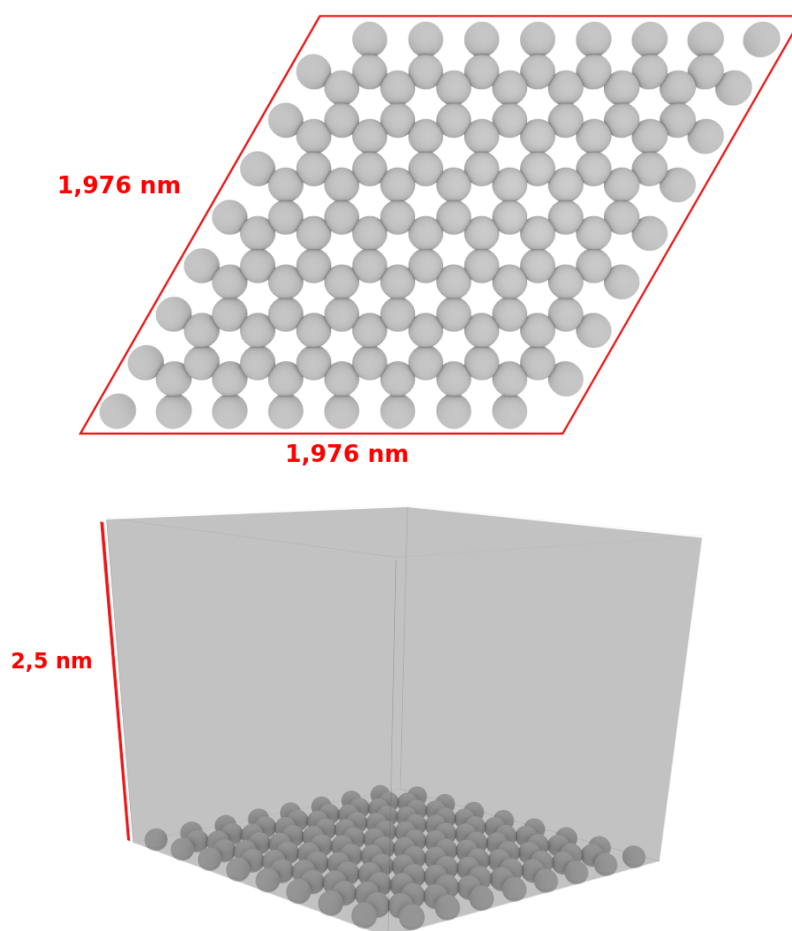
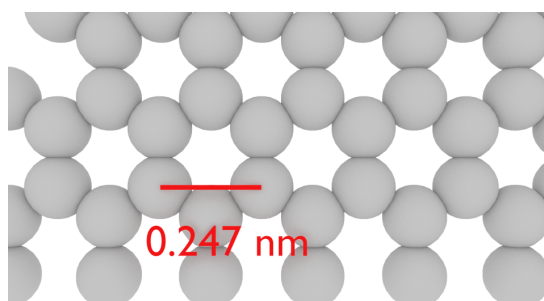


Figura 3.5 – Distância entre dois átomos de carbono no grafeno.





### 3.3.2 Interação do Cluster de Ouro com o Grafeno

A interação do cluster de ouro com a folha de grafeno foi feita da seguinte forma: primeiramente, colocou-se o cluster de ouro muito próximo da estrutura do grafeno ( $1,46 \text{ \AA}$ ), com uma pequena superposição entre o raio atômico do ouro e o raio atômico do carbono. Em seguida, foi realizada uma otimização sem vínculo de simetria do sistema interagente, de modo que o valor da energia total atingiu um mínimo, dentro do critério de precisão estabelecido. Posteriormente, foi feito um cálculo estático utilizando acoplamento spin-órbita e interação de van der Waals. As estruturas resultantes podem ser vistas nas figuras 3.6 e 3.7. Pode-se notar facilmente pela figura que o cluster de ouro tende a se afastar do grafeno, atingindo uma distância de  $3,5 \text{ \AA}$ .

Figura 3.6 – Cluster de ouro e grafeno, antes da otimização.

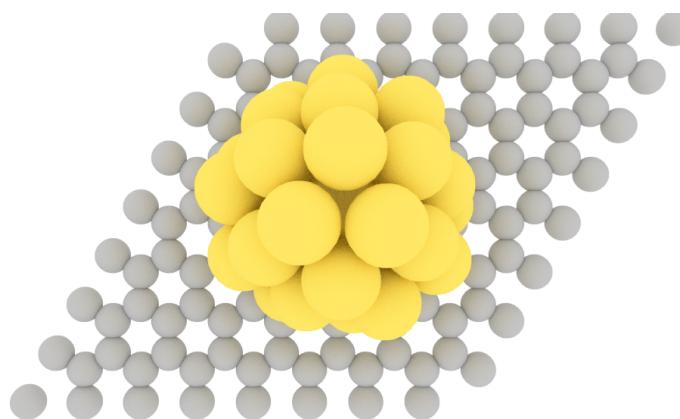
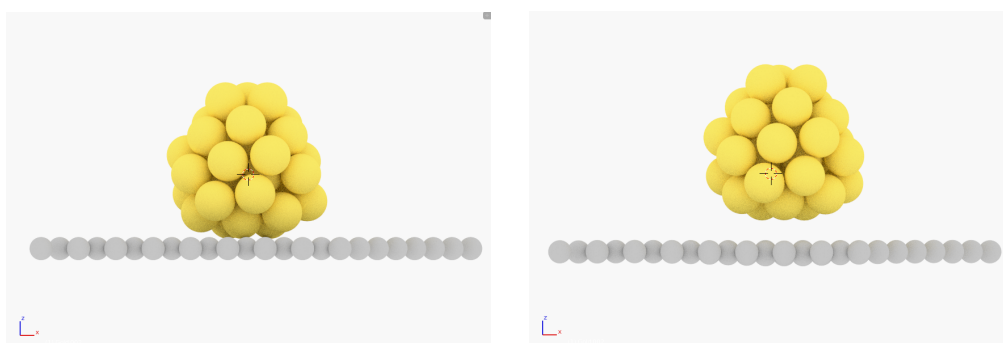


Figura 3.7 – Cluster de ouro e o grafeno. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização.



A energia total resultante deste sistema, após a sua otimização, foi de  $-1279,86 \text{ eV}$ . Considerando o resultado de energia total obtido para o cluster de ouro dentro de uma célula unitária com as mesmas dimensões daquela usada para os cálculos com o grafeno, e o resultado da energia total do grafeno mostrado na seção anterior, obtemos a energia

de ligação do sistema cluster de ouro e grafeno:

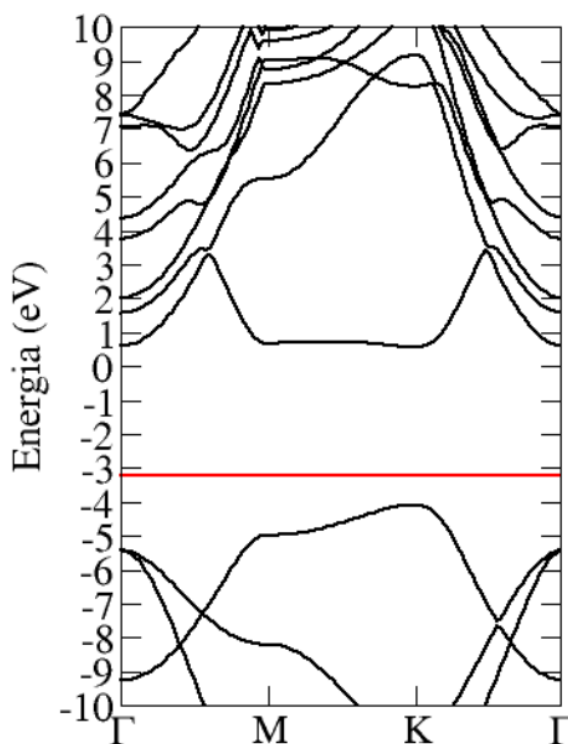
$$E = E_f - E_i = -1279,86eV + 98,82eV + 1181,03eV = -7.10^{-3}eV \quad (3.3)$$

Esta energia de ligação, da ordem de meV, faz com que seja possível ao cluster de ouro se movimentar sobre a folha de grafeno a temperaturas tão baixas quanto 80 K (usando a relação  $T = E/K_b$ , onde  $K_b = 8,617.10^{-5}eV/K$  é a constante de Boltzmann).

### 3.3.3 Nitreto de Boro

A metodologia empregada para os cálculos da folha hexagonal de nitreto de boro foram as mesmas que para o grafeno. A estrutura de bandas obtida com 2 átomos, um de nitrogênio e outro de boro, com 65 pontos  $\vec{k}$  pode ser vista na figura 3.8. O valor de gap direto que obtivemos foi de 4,55 eV no ponto K. No trabalho de Miró e colaboradores (MIRÓ; AUDIFFRED; HEINE, 2014), os autores reportaram uma estrutura de bandas que concorda muito bem com a obtida para este sistema, com um valor de gap de 4.69 eV.

Figura 3.8 – Estrutura de bandas do nitreto de boro. A linha vermelha representa a energia de Fermi.



Após encontrar a estrutura mais estável, foi aumentada o tamanho da célula unitá-

ria, que passou a conter 128 átomos (64 de nitrogênio e 64 de boro). As dimensões da célula unitária podem ser vistas na figura 3.9. A distância entre os átomos de nitrogênio no nitreto de boro pode ser vista na figura 3.10, em boa concordância com as distâncias mostradas na figura 1.13 (GUPTA; SAKTHIVEL; SEAL, 2015). A energia encontrada para este sistema foi de -1126,46 eV.

Figura 3.9 – Estrutura do nitreto de boro com 128 átomos, juntamente com as dimensões da célula unitária.

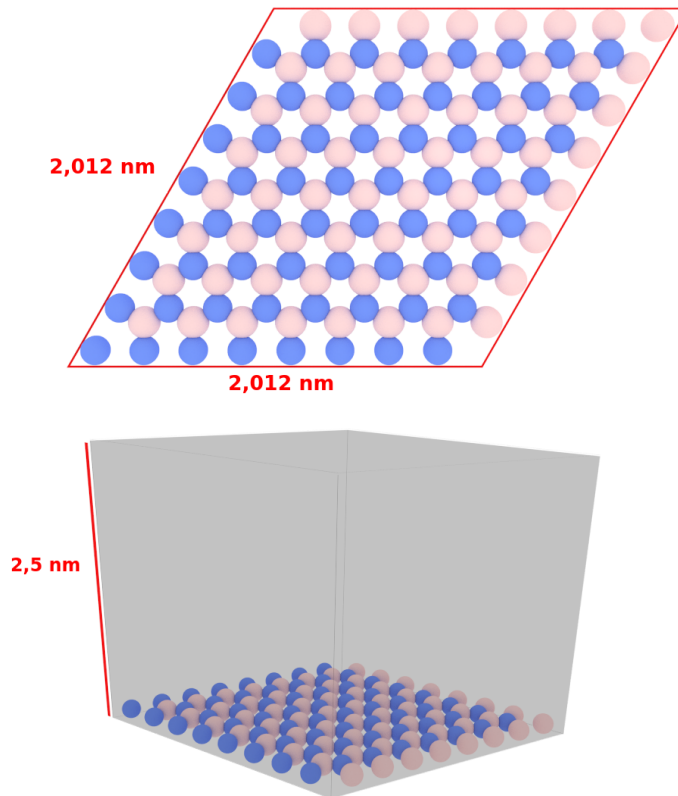
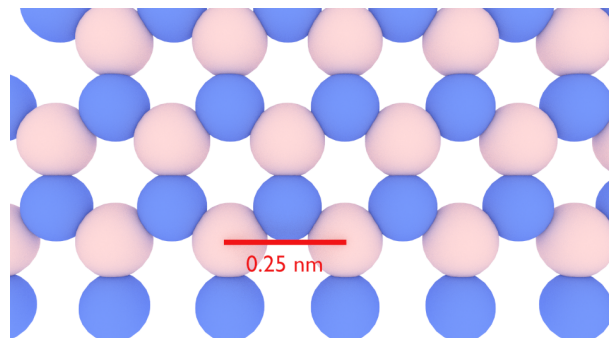


Figura 3.10 – Distância entre dois átomos de nitrogênio no nitreto de boro.



### 3.3.4 Interação do Cluster de Ouro com o Nitreto de Boro

Para a interação do cluster de ouro com o nitreto de boro, foi utilizada a mesma metodologia descrita para o ouro com o grafeno. O cluster de ouro foi posicionado a uma distância de 1.66 Å da folha de nitreto de boro, antes da otimização estrutural. As estruturas resultantes podem ser vistas nas figuras 3.11 e 3.12. Pode-se ver pela figura que o cluster de ouro se afasta da folha de nitreto de boro, chegando a uma distância de 3.64 Å.

Figura 3.11 – Cluster de ouro e o nitreto de boro, antes da otimização.

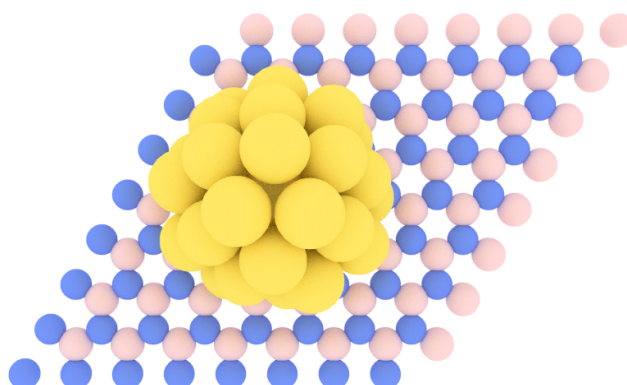
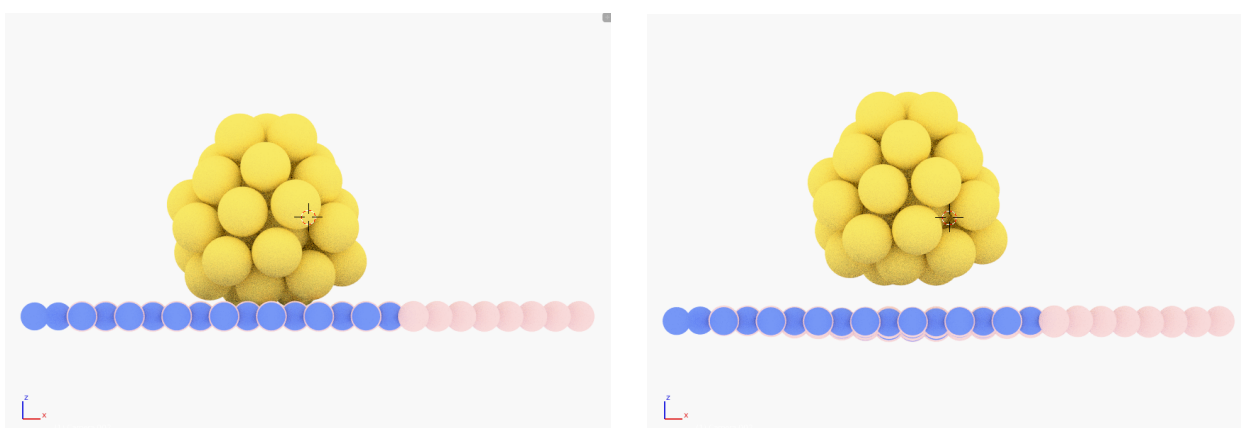


Figura 3.12 – Cluster de ouro e o nitreto de boro. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização.



A energia total resultante do sistema interagente, após a otimização, foi de -1225,27 eV. Usando o resultado de energia total obtido para o cluster de ouro dentro da célula unitária para a simulação da folha de nitreto de boro, e o resultado da energia total do

nitreto de boro, obtemos a energia de ligação do sistema cluster de ouro e nitreto de boro:

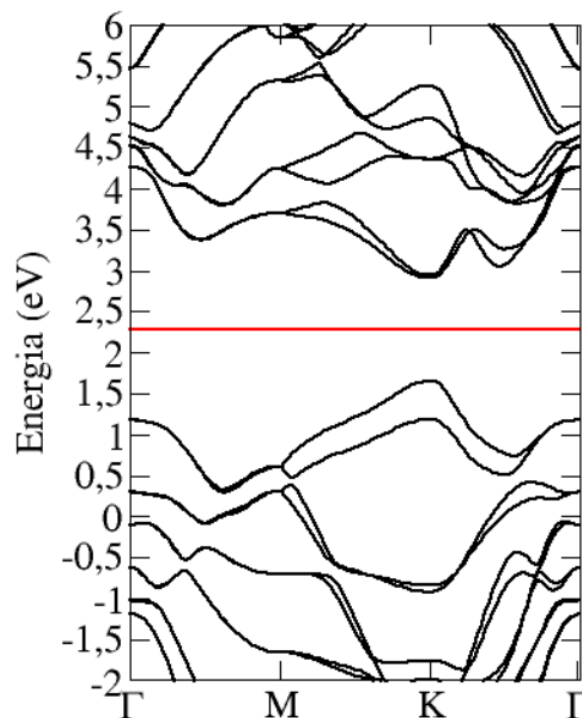
$$E = E_f - E_i = -1225,27eV + 98,82eV + 1126,46eV = 0,0087eV. \quad (3.4)$$

A energia do sistema ouro+nitreto de boro é a única com valor positivo encontrado neste trabalho, indicando que o cluster de ouro apresenta mobilidade na folha de nitreto de boro para qualquer temperatura superior a 0 K.

### 3.3.5 Disseleneto de Tungstênio

A construção da célula unitária do disseleneto de tungstênio foi o mesmo que para os outros materiais, com a diferença de que, neste caso, devem ser adicionalmente testadas as distâncias atômicas em uma direção perpendicular ao plano do material, uma vez que os átomos de selênio não estão no mesmo plano que os átomos de tungstênio, com metade dos átomos de selênio posicionados acima do plano, e a outra metade posicionados abaixo do plano. A célula unitária original contém 2 átomos de tungstênio e 4 átomos de selênio. Para a interação com o ouro, este sistema foi expandido para 48 átomos de tungstênio e 96 átomos de selênio.

Figura 3.13 – Estrutura de bandas do disseleneto de tungstênio. A linha em vermelho representa a energia de Fermi.



A estrutura de bandas do sistema pode ser vista na figura 3.13, e apresenta um gap direto de 1,26 eV no ponto K. No trabalho de Huang e colaboradores (HUANG et al., 2014), os autores encontraram uma estrutura de bandas muito similar ao nosso resultado para este sistema, com um valor de gap de 1,2 eV. As dimensões da célula unitária utilizada podem ser vistas na figura 3.14. As distâncias entre os átomos de selênio no disseleneto de tungstênio podem ser vistas na figura 3.15, em boa concordância com as distâncias mostradas na figura 1.11. A energia total encontrada foi de -1050,12 eV

Figura 3.14 – Estrutura do disseleneto de tungstênio com 144 átomos, juntamente com as dimensões da célula unitária.

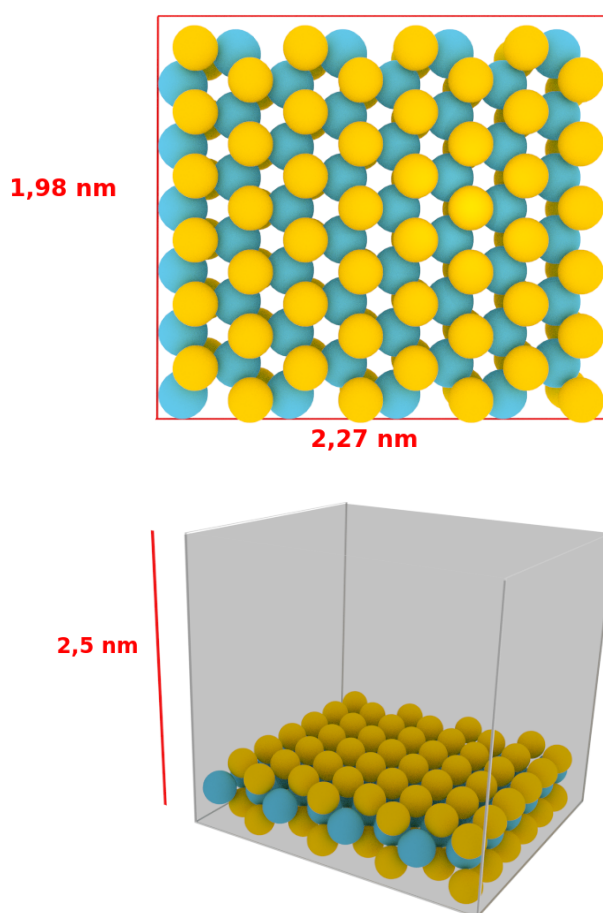
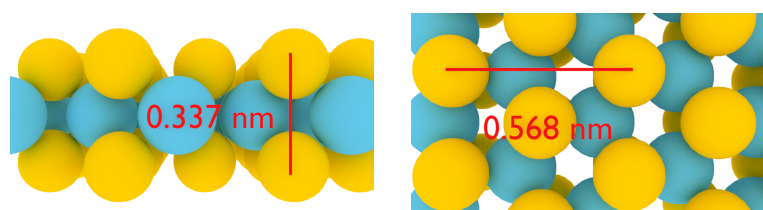


Figura 3.15 – Distância entre átomos de selênio no disseleneto de tungstênio.



### 3.3.6 Interação do Cluster de Ouro com o Disseleneto de Tungstênio

O resultado da interação entre o cluster de ouro e o disseleneto de tungstênio pode ser visto nas figuras 3.16 e 3.17. O cluster de ouro foi posicionado inicialmente a uma distância de 1,66 Å da folha de disseleneto de tungstênio, chegando a uma distância de 2,7 Å após a otimização.

Figura 3.16 – Cluster de ouro e o disseleneto de tungstênio, antes da otimização.

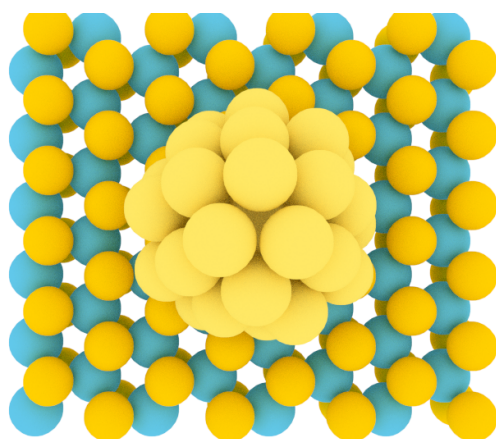
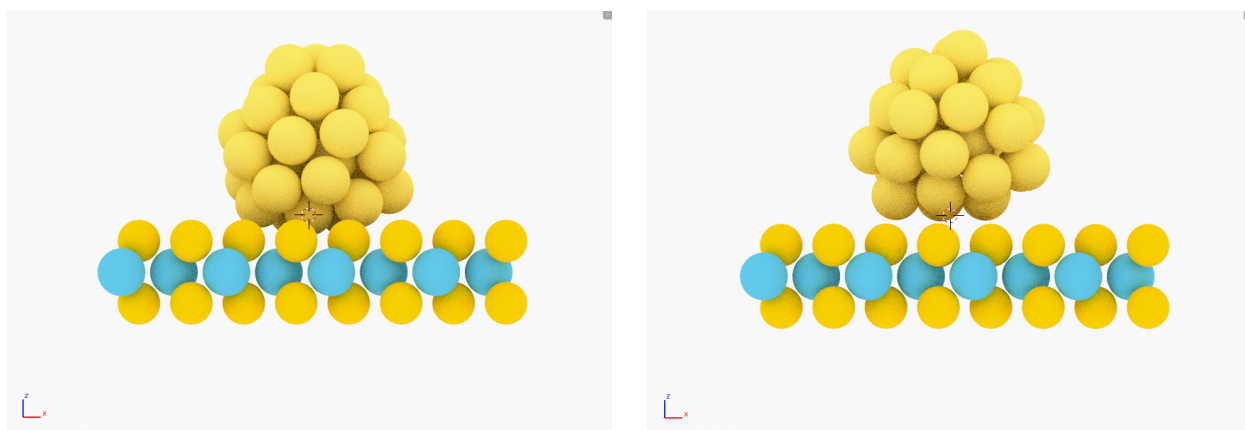


Figura 3.17 – Cluster de ouro e o disseleneto de tungstênio. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização.



A energia total resultante deste sistema, após a otimização estrutural sem a imposição de vínculo de simetria, foi de -1149,85 eV. Usando o resultado de energia total obtido para o cluster de ouro dentro da célula unitária utilizada no cálculo do disseleneto de tungstênio, e o resultado da energia total do disseleneto de tungstênio, obtemos a energia de ligação do sistema cluster de ouro e disseleneto de tungstênio:

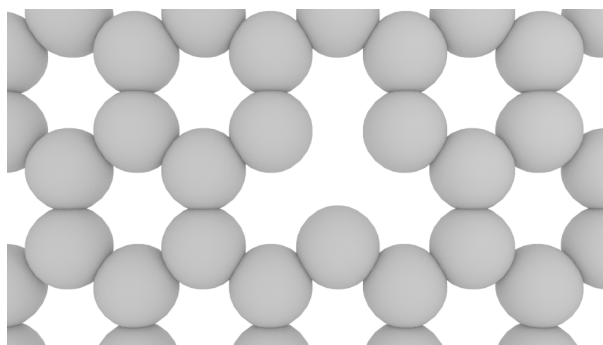
$$E = E_f - E_i = -1149,85eV + 98,82eV + 1050,12eV = -0,91eV. \quad (3.5)$$

Esta energia de ligação, consideravelmente maior do que a obtida para os sistemas anteriores, corresponde a uma temperatura de 10560 K.

### 3.3.7 Grafeno com Defeito (Vacância)

Para montar o grafeno com vacância, foi utilizada a estrutura de grafeno otimizada com 128 átomos, e um dos átomos desta estrutura foi removido. Posteriormente, foi feita uma otimização estrutural. A imagem desta estrutura pode ser vista na figura 3.18. As dimensões da célula unitária são exatamente as mesmas do que as utilizadas para o grafeno. A energia total encontrada para este sistema foi de -1163,75 eV.

Figura 3.18 – Grafeno com defeito (vacância).



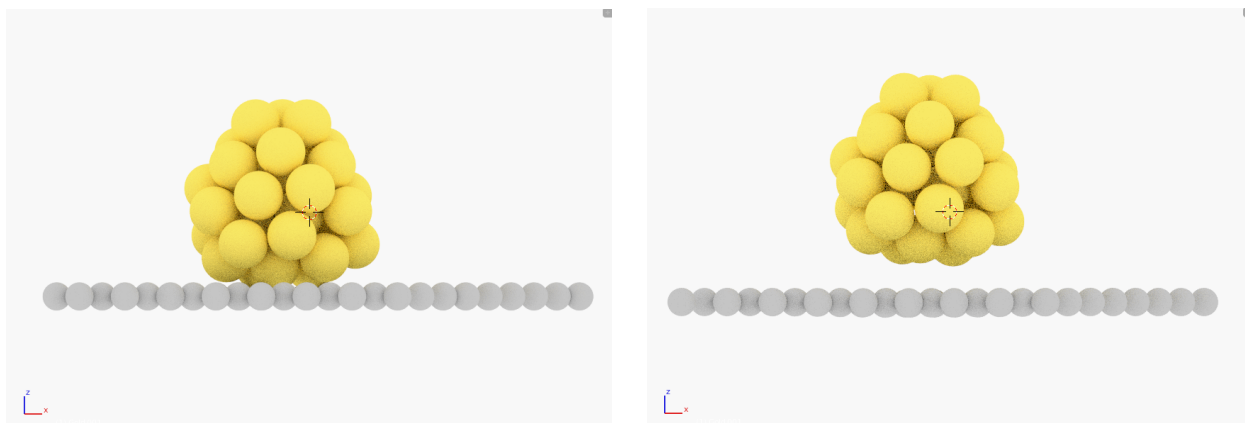
### 3.3.8 Interação do Cluster de Ouro com o Grafeno com Defeito (Vacância)

A estrutura resultante da interação entre o cluster de ouro e o grafeno com defeito pode ser vista na figura 3.19. O cluster de ouro foi posicionado a uma distância de 1,7 Å do grafeno antes da otimização estrutural, atingindo uma distância de 3,47 Å após a otimização. Esta distância é levemente inferior a distância do cluster de ouro com o grafeno sem defeitos, depois da otimização.

A energia total resultante deste sistema, após a otimização estrutural, foi de -1262,90 eV. Usando o resultado de energia total obtido para o cluster de ouro dentro da



Figura 3.19 – Cluster de ouro e o grafeno com defeito. Na esquerda, imagem feita antes da otimização. Na direita, depois da otimização.



célula unitária do do grafeno com defeito, e o resultado da energia total do grafeno com defeito, obtemos a energia de ligação do sistema cluster de ouro e o grafeno com defeito:

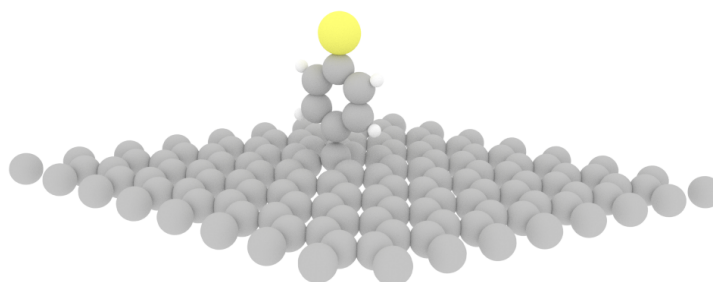
$$E = E_f - E_i = -1262,90eV + 98,82eV + 1163,75eV = -0,33eV. \quad (3.6)$$

Esta energia de ligação, consideravelmente maior do que a obtida para o o sistema ouro+grafeno, corresponde a uma temperatura de 3829 K.

### 3.3.9 Grafeno Funcionalizado por Tiofenol

Para simular este sistema, utilizou-se uma molécula de tiofenol sem dois átomos de hidrogênio, um removido para que a molécula se ligue ao grafeno, e o outro removido do átomo de enxofre, de modo que este se ligue ao ouro. A célula unitária utilizada neste sistema possui as mesmas dimensões que a utilizada na simulação no grafeno, mas a sua dimensão perpendicular ao plano do grafeno foi aumentada para 3,2 nm, para que a molécula de tiofenol possa ser incluída sem que isso resulte numa interação entre sistemas dispostos em células unitárias vizinhas. O sistema pode ser visto na figura 3.20. A energia total encontrada para este sistema foi de -1250,50 eV.

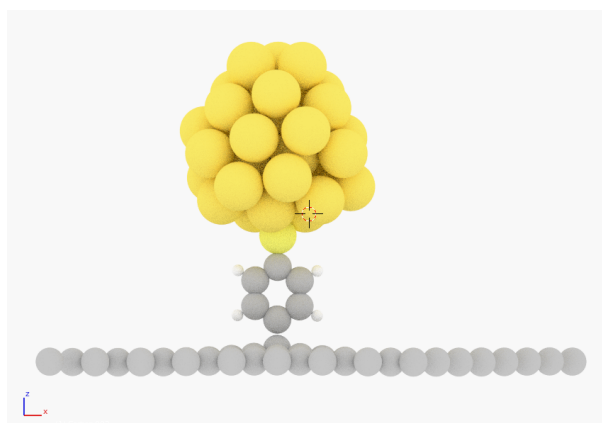
Figura 3.20 – Grafeno funcionalizado por tiofenol.



### 3.3.10 Interação do Cluster de Ouro com o Grafeno Funcionalizado por Tiofenol

O resultado da interação entre o cluster de ouro e o grafeno funcionalizado por tiofenol pode ser visto na imagem 3.21. A imagem obtida depois da otimização não apresenta diferenças estruturais perceptíveis com o sistema antes da otimização, e assim, somente a imagem obtida depois da otimização é mostrada. O cluster, antes da otimização, foi posicionado a uma distância de, aproximadamente, 1,5 Å do átomo de enxofre no tiofenol. Após a otimização, o cluster atingiu uma distância de 1,38 Å do átomo de enxofre, sendo o único resultado onde o cluster diminuiu a distância do substrato após a otimização. As distâncias entre o átomo de enxofre e os átomos de ouro da base no cluster, no entanto, aumentaram, uma vez que o enxofre entrou um pouco dentro do cluster e afastou os átomos de ouro mais próximos.

Figura 3.21 – Cluster de ouro com grafeno funcionalizado por tiofenol.



A energia resultante deste sistema, após a otimização, foi de -1350,49 eV. Com o resultado da energia obtido para o cluster de ouro dentro da caixa do do grafeno funcionalizado por tiofenol, e o resultado da energia do grafeno funcionalizado por tiofenol, obtemos a energia de ligação do sistema cluster de ouro e o grafeno funcionalizado por tiofenol:

$$E = E_f - E_i = -1350,49eV + -98,82eV + 1250,50eV = -1,17eV. \quad (3.7)$$

Esta energia de ligação foi a mais alta obtida neste trabalho, correspondendo a uma temperatura de 13577 K.

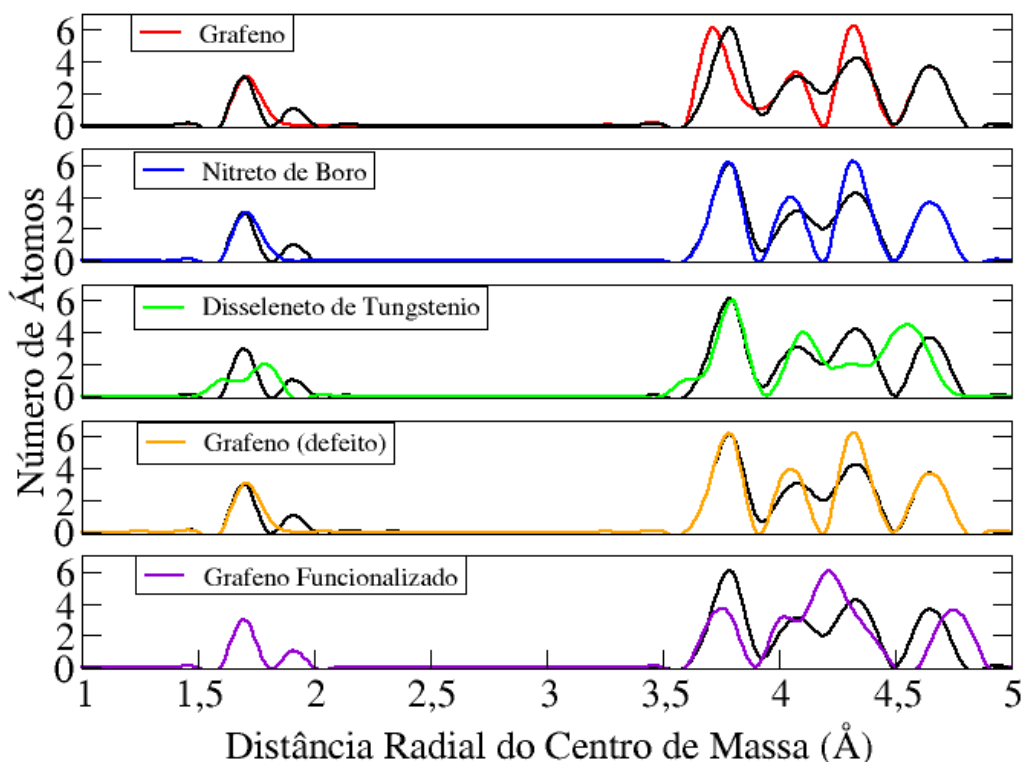
### 3.4 DISTRIBUIÇÃO RADIAL DOS ÁTOMOS DE OURO NO CLUSTER

O cluster de ouro, depois de interagir com o substrato, apresenta mudanças na sua estrutura. Para estas mudanças, pode-se calcular a quantidade de átomos posicionados a uma dada distância do centro de massa do cluster, e comparar com os dados obtidos para o cluster antes da otimização para cada um dos substratos utilizados. Os resultados destas análises são mostrados na figura 3.22. Nesta figura, a linha em preto representa a distribuição radial dos átomos de ouro antes da interação do cluster com o substrato. As linhas coloridas representam a distribuição radial dos átomos de ouro depois da interação do cluster com o substrato. Pode-se observar mudanças na estrutura do cluster em todos os sistemas utilizados neste trabalho.

Inicialmente observa-se que há dois conjuntos de camadas atômicas bastante distintas: um deles situado entre 1,4 e 2,0 Å e o outro entre 3,5 e 5,0 Å de distância em relação ao centro de massa do cluster. O primeiro conjunto de camadas atômicas apresenta dois picos separados centrados em 1,7 Å e 1,92 Å. No segundo conjunto, pode-se observar quatro picos cujos centros estão localizados em 3,19 Å, 4,08 Å, 4,33 Å e 4,65 Å. Alguns destes picos estão parcialmente superpostos, devido ao alargamento do ajuste gaussiano utilizado para construir estas curvas.

Para os dois casos em que a energia de interação é menor (grafeno e nitreto de boro), as distorções do cluster de Au são semelhantes. Os dois picos entre 1,5 e 2,0 Å coalescem, gerando um só pico com maior alargamento, enquanto que os dois picos centrais no conjunto de camadas entre 3,5 e 5,0 Å deixam de se apresentar superpostos, revelando uma estrutura de camadas atômicas melhor definidas espacialmente. Adicionalmente, uma pequena variação na posição do pico em 3,79 Å no cluster não-interagente é observada para quando este cluster interage com a folha de grafeno, com o centro deste passando a posicionar-se em 3,71 Å em relação ao centro de massa.

Figura 3.22 – Distribuição radial dos átomos de ouro no cluster em função da distância do centro de massa. Em preto, distribuição radial dos átomos de ouro antes da otimização. As linhas coloridas representam a distribuição radial dos átomos de ouro depois da interação do cluster com o substrato, para os diferentes substratos.



Este mesmo padrão de distorção estrutural é observado para o cluster quando interagindo com a folha de grafeno com defeito (vacância), sistema cuja energia de ligação tem um valor intermediário entre os mais fracamente e os mais fortemente ligados.

Para os casos em que a energia de ligação do cluster de Au com os materiais bi-dimensionais é forte (disseleneto de tungstênio e grafeno funcionalizado), as distorções estruturais apresentam um padrão distinto. A estrutura de camadas mais interna continua a apresentar dois picos, embora no caso do disseleneto de tungstênio a posição e valores destes picos sejam ligeiramente alterados. Por outro lado, os dois picos centrais das camadas situadas entre 3,5 e 5,0 Å permanecem superpostos, diferentemente do observado na interação com o grafeno, nitreto de boro e grafeno com defeito. Observa-se ainda uma alteração na posição do pico mais externo, com o centro deste pico estando à distâncias menores para o sistema ouro+disseleneto de tungstênio, e estando a distâncias maiores para o sistema ouro+grafeno funcionalizados, quando comparados com o pico obtido do

cluster não-interagente.

### 3.5 DENSIDADES DE CARGA

É possível ter uma ideia do tipo de interação que ocorre entre os substratos bidimensionais e o cluster de ouro verificando as diferenças entre as densidades de cargas. Para isso, foi realizado o seguinte procedimento: primeiramente, obtivemos as densidades de carga do sistema ouro+substrato bidimensional. Posteriormente, retiramos o ouro, mantendo o substrato na mesma posição e obtivemos uma nova densidade de carga. Por último, retiramos o substrato e deixamos o sistema apenas com o cluster de ouro e obtivemos uma última densidade de carga. Fazendo a subtração dos valores de densidade de carga do sistema cluster de ouro+substrato pelas densidades de cargas dos sistemas individuais, obtivemos os rearranjos de densidades de cargas resultantes da interação dos diferentes sistemas interagentes. Os resultados podem ser vistos nas figuras 3.23, 3.24 e 3.25, onde a cor azul representa valores positivos da diferença de densidade, e a cor vermelha representa valores negativos.

Para a isosuperfície de  $0.01e^{-1}\text{Å}^{-3}$ , apenas o sistema ouro+grafeno funcionalizado por tiofenol apresentou diferenças nas densidades de carga, conforme pode ser visto na figura 3.23. Para a isosuperfície  $0.001e^{-1}\text{Å}^{-3}$ , os sistemas ouro+grafeno funcionalizado, ouro+disseleneto de tungstênio apresentaram variações, com densidades de carga direcionadas entre o substrato e o átomos de ouro do cluster, revelando uma densidade de carga com caráter covalente, conforme pode ser visto na figura 3.24. Para a isosuperfície de  $0.0001e^{-1}\text{Å}^{-3}$ , todos os sistemas apresentaram diferenças nas densidades de carga. No caso dos substratos que se ligaram fracamente ao cluster, as densidades de carga são não direcionais, revelando um caráter não-covalente, conforme mostra figura 3.25.

Figura 3.23 – Diferença entre as densidades de carga para o sistemas ouro/grafeno funcionalizado por tiofenol, respectiva a isosuperfície  $0.01e^{-1}\text{Å}^{-3}$ .

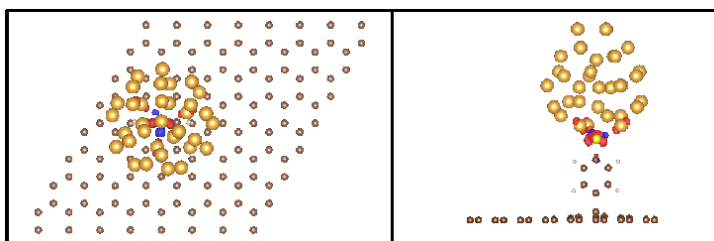


Figura 3.24 – Diferença entre as densidades de carga da isosuperfície  $0.001e^{-1}\text{\AA}^{-3}$  para os sistemas: a) ouro/grafeno funcionalizado; b) ouro/disseleneto de tungstênio.

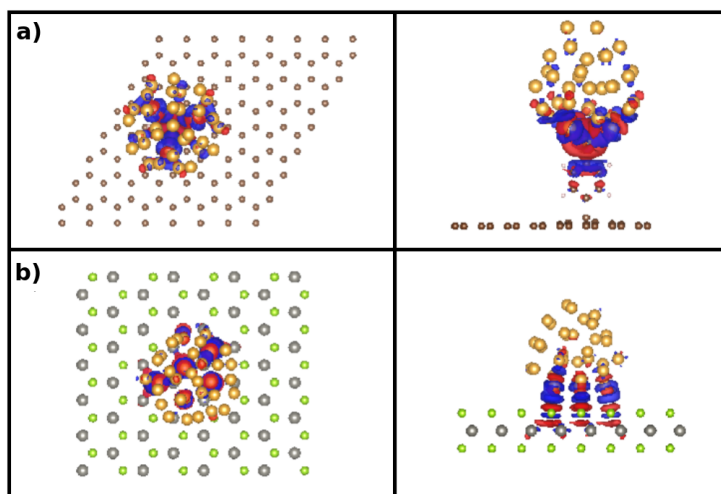
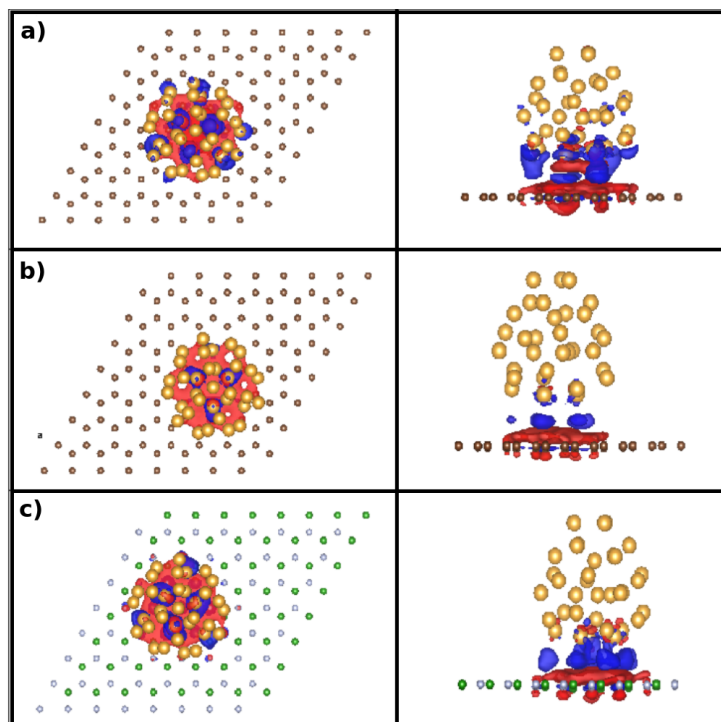


Figura 3.25 – Diferença entre as densidades de carga da isosuperfície  $0.0001e^{-1}\text{\AA}^{-3}$  para os sistemas: a) ouro/grafeno com defeito; b) ouro/grafeno; c) ouro/nitreto de boro.



### 3.6 DENSIDADES DE ESTADOS

As figuras de 3.26 a 3.33 mostram as densidades de estado para todos os sistemas interagentes estudados. A linha preta representa a densidade de estados total. A linha vertical tracejada em vermelho representa a energia de Fermi, que foi centrada em zero. A curva em azul representa a banda s, a curva vermelha a banda p e a curva verde representa a banda d para as diferentes espécies químicas envolvidas no sistema. Densidades de estado de elementos e/ou orbitais que não apresentam contribuições significativas para os níveis de energia próximos à energia de Fermi não foram mostrados. As contribuições do enxofre e do hidrogênio para a densidade de estados total sistema do grafeno funcionalizado também foram omitidas, pelos mesmos motivos.

Os elétrons que possuem importância no mecanismo de reações catalíticas são os que estão próximos à energia de Fermi, uma vez que, para energias muito inferiores a energia de Fermi, os elétrons estão fortemente ligados aos núcleos, e para energias superiores a energia de Fermi os estados permanecerão desocupados.

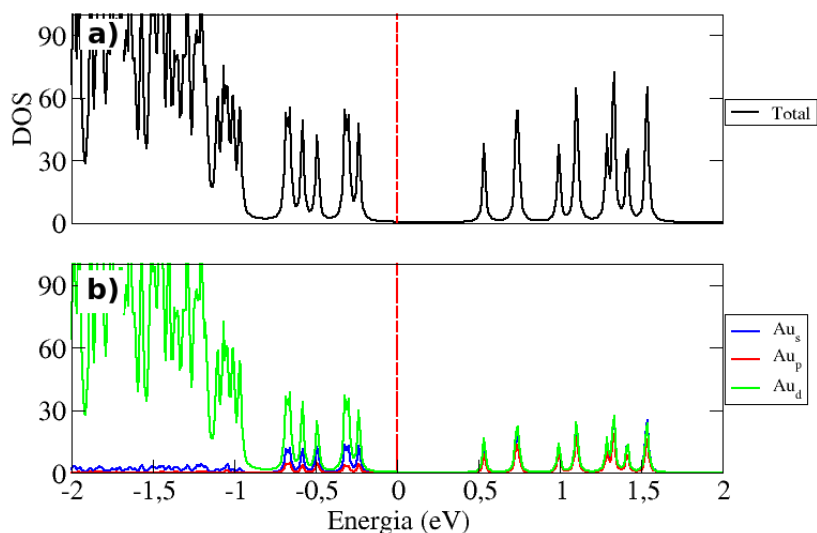
Os orbitais HOMO (orbital ocupado mais alto em energia) e LUMO (orbital desocupado mais baixo em energia) estão relacionados com os picos nas densidades de estados mais próximos da energia de Fermi. Estes níveis podem ou não estar separados por uma região com densidade de estados nula, que está relacionada ao gap de energia. A importância dos orbitais HOMO e LUMO em catálise pode ser entendida pelo seguinte argumento: se o catalisador participa da reação como sendo um doador de elétrons, reduzindo determinada molécula envolvida na reação, estes elétrons muito provavelmente são retirados do orbital HOMO, uma vez que o orbital LUMO está desocupado. Em reações onde o catalisador oxida determinada molécula, elétrons desta molécula são, com grande probabilidade, transferidos para o orbital desocupado LUMO, uma vez que o orbital HOMO está completamente preenchido. Comparando as curvas de densidade de estados total com a das espécies químicas individuais nos diferentes sistemas, é possível determinar se o ouro ou o substrato são os responsáveis pela formação dos orbitais HOMO e LUMO. O resultado desta análise encontra-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Espécies químicas que formam os orbitais HOMO e LUMO para todos os sistemas ouro+substrato e para o cluster de ouro não interagente, bem como o valor do gap de energia destes sistemas.

Sistema	HOMO	LUMO	Gap
<b>Ouro/Grafeno</b>	C	Au	0,71 eV
<b>Ouro/Nitreto de Boro</b>	Au	Au	0,77 eV
<b>Ouro/Disseleneto de Tungstênio</b>	Au/W/Se	Au/W	0,52 eV
<b>Ouro/Grafeno funcionalizado</b>	Au/S	C/S	0,06 eV
<b>Ouro/Grafeno(defeito)</b>	C	C/Au	0,21 eV
<b>Ouro</b>			0,77 eV

O padrão de densidade de estados do ouro praticamente se repete nas interações com o grafeno e o nitreto de boro, como pode ser visto nas figuras 3.27 e 3.28, mas é deslocado em relação a energia de Fermi. Isto ocorre porque a interação entre o cluster e as folhas de nitreto de boro ou grafeno é muito fraca. Desta forma, a DOS do sistema cluster+substrato será, em grande medida, a soma das DOS dos sistemas isolados. O deslocamento energético em relação ao nível de Fermi ocorre devido ao alinhamento dos potenciais químicos dos reagentes. Uma diferença marcante entre os sistemas cluster+grafeno e cluster+nitreto de boro é que o HOMO no primeiro sistema tem contribuições provenientes dos átomos de carbono, enquanto que no segundo sistema, tanto o HOMO quanto o LUMO são formados à partir do cluster. O efeito do cluster de ouro nestes substratos também é de mudar o valor do gap em relação aos substratos não interagentes, aumentando o valor do gap de energia do grafeno para 0,71 eV e reduzindo o valor do gap no nitreto de boro para 0,77 eV, conforme a tabela 3.1. O aumento do valor do gap de energia com a adsorção de clusters sobre o grafeno também foi reportado em alguns trabalhos (AMFT et al., 2011). Neste trabalho, Amft et al encontraram um valor de gap de 0.15 eV utilizando cálculos de DFT para um átomo de ouro interagindo com o grafeno.

Figura 3.26 – Densidade de estados do cluster de ouro não interagente. a) densidade de estados total; b) densidade de estados de cada uma das bandas do cluster de ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi.



No sistema ouro+grafeno com defeito, a intensidade média na energia de ligação do cluster (0.33 eV, ver seção 3.3) pode ser associada a uma mudança na densidade de estados do carbono no grafeno, que apresenta um maior número de picos próximos à energia de Fermi, provavelmente vindos da região de vacância, como é mostrado na

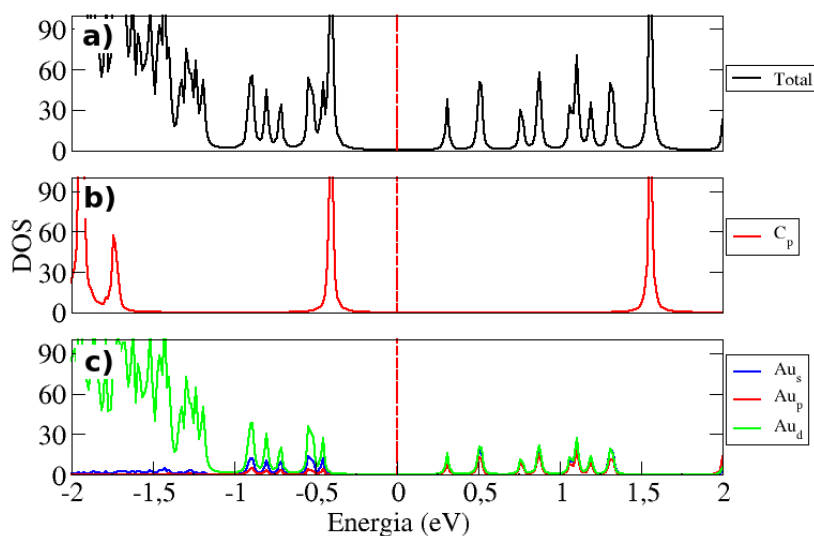


figura 3.33 <sup>1</sup>. Os orbitais HOMO e LUMO no entanto, como no sistema ouro+grafeno, é formado à partir dos átomos de carbono e ouro, respectivamente, com um gap de energia de 0,21 eV, significativamente menor do que o obtido para o sistema ouro+grafeno. No sistema ouro+disseleneto de tungstênio, os orbitais HOMO e LUMO são majoritariamente formados à partir do cluster de ouro, apresentando comportamento anfotérico, com uma pequena contribuição dos átomos de tungstênio para o orbital HOMO. O valor de gap calculado para este sistema foi de 0,52 eV.

No caso do sistema ouro+grafeno funcionalizado, os orbitais próximos ao nível de Fermi são formados por combinações entre orbitais do tipo p do átomo de enxofre e de orbitais predominantemente do tipo d dos átomos de ouro do cluster, conforme mostrado na figura 3.31. Uma densidade de estados vinda de contribuições do tipo p de átomos de carbono aparece logo acima do nível de Fermi, resultando em um valor de gap de energia muito baixo para este sistema (0.06 eV, conforme tabela 3.1).

É interessante notar que orbitais HOMO e LUMO formados por carbono podem apresentar impedimento estérico, devido ao fato de que as densidades de carga destes orbitais estão localizados em regiões que ficam entre o substrato e o cluster, que é uma região de difícil acesso aos reagentes das reações químicas ativadas por catalisador. Este efeito deve ser menos importante no sistema ouro+grafeno funcionalizado, uma vez que o cluster está afastado do grafeno devido a adição da molécula de tiofenol.

Figura 3.27 – Densidade de estados do sistema ouro+grafeno. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do carbono; c) densidades de estados de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi.



<sup>1</sup>Uma análise da localização espacial destes e de outros níveis de interesse está sendo realizada.

Figura 3.28 – Densidade de estados do sistema ouro+nitreto de boro. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do nitrogênio; c) densidade de estados da banda p do boro; d) densidades de estados das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

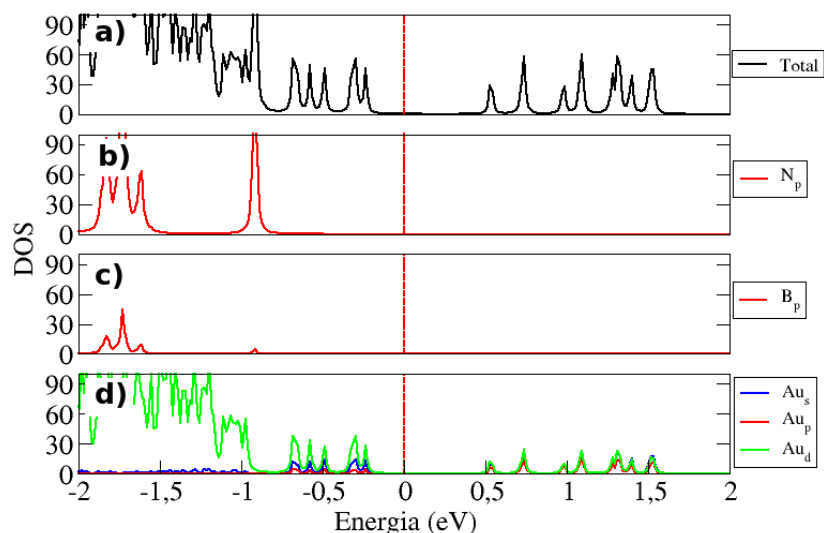


Figura 3.29 – Densidade de estados do sistema ouro+seleneto de tungstênio. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do selênio (as bandas s e d foram omitidas); c) densidades de estados de todas as bandas do tungstênio. d) densidades de estados de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

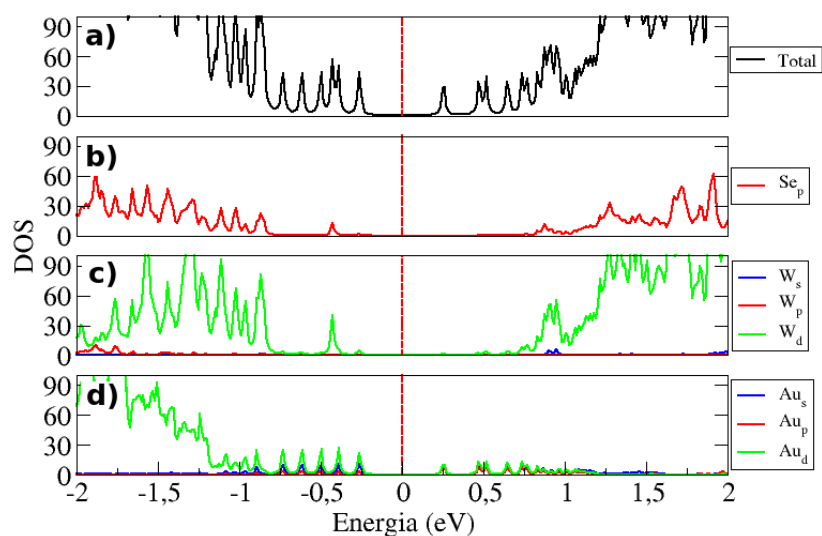


Figura 3.30 – Densidade de estados por átomo do sistema ouro+disseleneto de tungstênio. a) densidades de estados do selênio divididas pelo número de átomos de selênio (96); b) densidades de estados do tungstênio divididas pelo número de átomos de tungstênio (48); c) densidades de estados do ouro divididas pelo número de átomos de ouro (34). A linha tracejada representa a energia de Fermi.

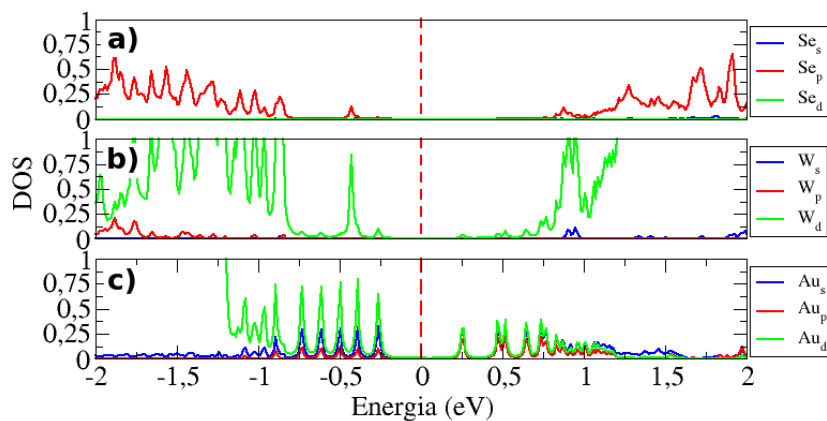


Figura 3.31 – Densidade de estados do sistema ouro+grafeno funcionalizado. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do carbono; c) densidades de estado de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi. As densidades de estados do hidrogênio e do enxofre não foram mostradas por serem pouco relevantes.

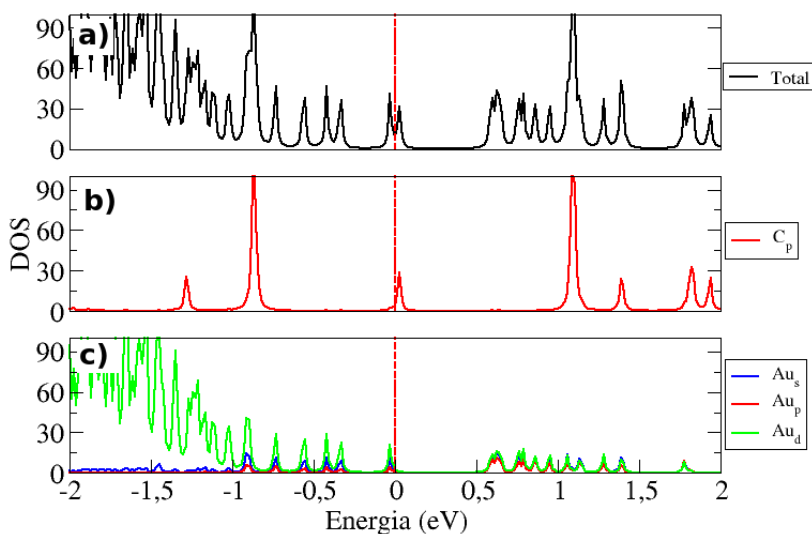


Figura 3.32 – Densidade de estados por átomo do sistema ouro+grafeno funcionalizado. a) densidades de estados do átomo de enxofre; b) densidades de estados do hidrogênio divididas pelo número de átomos de hidrogênio (4); c) densidades de estados do carbono divididas pelo número de átomos de carbono (134); e) densidade de estados do ouro divididas pelo número de átomos de ouro (34). A linha tracejada representa a energia de Fermi.

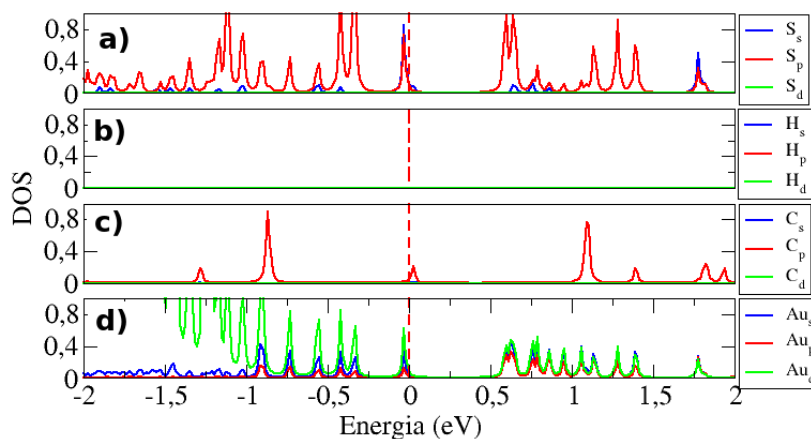
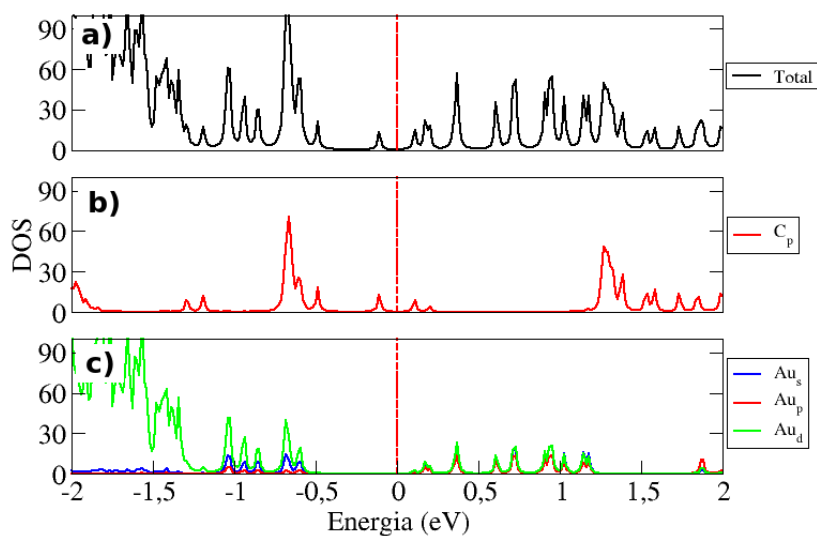


Figura 3.33 – Densidade de estados do sistema ouro+grafeno com defeito. a) densidade de estados total; b) densidade de estados da banda p do carbono; c) densidades de estados de cada uma das bandas do ouro. A linha tracejada representa a energia de Fermi.



### 3.7 CONCLUSÃO

Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade para investigar a interação de um cluster de ouro com 34 átomos com diferentes sistemas bidimensionais, cuja realização experimental é uma realidade. Uma análise comparativa da energia de ligação, ver tabela 3.2, mostrou que o grafeno funcionalizado com tiofenol e o disseleneto de tungstênio apresentam as maiores energias de ligação, -1,170 eV e -0,907 eV respectivamente, seguidos pelo grafeno com uma vacância, com energia de ligação de -0,329 eV. Isso implica que estes substratos podem ser empregados para o ancoramento de clusters de ouro em reações que necessitam destes clusters para sua ocorrência. Já o grafeno e a folha de nitreto de boro apresentam energias de ligação muito baixas ou mostram-se mesmo repulsivos, o que faz com que os clusters de ouro possam migrar sobre a superfície e eventualmente coalescer, formando clusters maiores e reduzindo sua atividade catalítica. Essa relação de energias de ligação é corroborada através da análise das variações de distribuição de carga entre os reagentes devido às interações entre o cluster de ouro e os diferentes substratos. Nos casos do grafeno funcionalizado com tiofenol e do disseleneto de tungstênio, e em menor grau no grafeno com uma vacância, revela-se a presença de ligações do tipo covalente, com cargas sendo compartilhadas ao longo das direções que unem os átomos em contato dos diferentes reagentes. Já para as interações com o grafeno e a folha de nitreto de boro, as variações de carga indicam uma ligação não direcional, de baixa intensidade. Por fim, uma análise da composição dos níveis próximos ao nível de Fermi, assim como dos valores de gap de energia, mostram que os átomos do cluster de ouro participam dos orbitais mais alto ocupados (grafeno+tiofenol), dos orbitais mais baixos desocupados (grafeno com defeito) e de ambos (disseleneto de tungstênio e nitreto de boro). Isso revela que as ações catalíticas destes clusters podem ser grandemente influenciadas pelas interações destes clusters com o substrato bidimensional utilizado para ancoramento.

Tabela 3.2 – Energia de ligação para todos os sistemas ouro/substrato.

<b>Sistema</b>	<b>Energia de Ligação (eV)</b>
<b>Ouro/Grafeno</b>	-0.007 eV
<b>Ouro/Nitreto de Boro</b>	0,008 eV
<b>Ouro/Disseleneto de Tungstênio</b>	-0,907 eV
<b>Ouro/Grafeno com defeito</b>	-0,329 eV
<b>Ouro/Grafeno funcionalizado</b>	-1,170 eV

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMFT, M. et al. Small gold clusters on graphene, their mobility and clustering: a dft study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 23, n. 20, p. 205301, 2011.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.

BANERJEE, K.; LIU, W.; KANG, J. High-performance field-effect-transistors on monolayer-wse<sub>2</sub>. In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY. **Meeting Abstracts**. [S.l.], 2013. p. 2182–2182.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **arXiv preprint cond-mat/0211443**, 2002.

CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, n. 7, p. 696–697, 2002.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

COMOTTI, M. et al. The catalytic activity of “naked” gold particles. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 43, n. 43, p. 5812–5815, 2004.

DIRAC, P. A. The quantum theory of the electron. In: THE ROYAL SOCIETY. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**. [S.l.], 1928. v. 117, n. 778, p. 610–624.

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GORDON, B. **Lectures on Quantum Mechanics**. [S.l.]: Addison-Wesley, Reading, MA, 1990.

GUPTA, A.; SAKTHIVEL, T.; SEAL, S. Recent development in 2d materials beyond graphene. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 73, p. 44–126, 2015.

HADFIELD, M. **The development of gold-catalysed reactions**. 2012. Tese (Doutorado) — Heriot-Watt University, 2012.

HARUTA, M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis today**, Elsevier, v. 36, n. 1, p. 153–166, 1997.

\_\_\_\_\_. When gold is not noble: catalysis by nanoparticles. **The chemical record**, Wiley Online Library, v. 3, n. 2, p. 75–87, 2003.

HARUTA, M. et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 c. **Chemistry Letters**, The Chemical Society of Japan, v. 16, n. 2, p. 405–408, 1987.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HUANG, W. et al. Theoretical study of thermoelectric properties of few-layer mos 2 and wse 2. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 22, p. 10866–10874, 2014.

JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 61, n. 3, p. 689, 1989.

KATO, T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. **Communications on Pure and Applied Mathematics**, Wiley Online Library, v. 10, n. 2, p. 151–177, 1957.

KOHANOFF, J. **Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods**. [S.I.]: Cambridge University Press, 2006.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 6, n. 40, p. 8245, 1994.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.

LANGRETH, D. C.; MEHL, M. Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional. **Physical Review Letters**, APS, v. 47, n. 6, p. 446, 1981.

LECHTKEN, A. et al. Au<sub>34</sub><sup>-</sup>: a chiral gold cluster? **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 46, n. 16, p. 2944–2948, 2007.

LEE, J. G. **Computational materials science: an introduction**. [S.I.]: Crc Press, 2016.

LUO, S. Application of gold in the field of heterogeneous catalysis. **arXiv preprint arXiv:1411.2583**, 2014.

MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. [S.I.]: Cambridge university press, 2004.

MIRÓ, P.; AUDIFFRED, M.; HEINE, T. An atlas of two-dimensional materials. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 18, p. 6537–6554, 2014.

MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 342, n. 3, p. 397–401, 2001.

NORMAN, R. O.; PARR, W. J.; THOMAS, C. B. The reactions of alkynes, cyclopropanes, and benzene derivatives with gold (iii). **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, Royal Society of Chemistry, n. 18, p. 1983–1987, 1976.

NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

REN, R. et al. Enhanced catalytic activity of au nanoparticles self-assembled on thiophenol functionalized graphene. **Catalysis Science & Technology**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 4, p. 2149–2156, 2015.

ROSTGAARD, C. The projector augmented-wave method. **arXiv preprint arXiv:0910.1921**, 2009.

RÓZ, A. L. D. et al. Nanoestruturas: princípios e aplicações. **Campus: Coleção Nanociência e Nanotecnologia**, 2015.

TELLER, E. On the stability of molecules in the thomas-fermi theory. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 34, n. 4, p. 627, 1962.

TIWARI, P. et al. Potential application of multilayer n-type tungsten diselenide (wse 2) sheet as transparent conducting electrode in silicon heterojunction solar cell. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 136, p. 102–108, 2017.

TSUNOYAMA, H.; TSUKUDA, T. Magic numbers of gold clusters stabilized by pvp. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 131, n. 51, p. 18216–18217, 2009.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, NRC Research Press, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

WIGNER, E. On the interaction of electrons in metals. **Physical Review**, APS, v. 46, n. 11, p. 1002, 1934.





## APÊNDICE A – TÓPICOS EM FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

### A.1 INTRODUÇÃO

Todo o tipo de material que se encontra no estado sólido pode ser classificado como sendo amorfo ou cristalino. Quando um material é amorfo, significa que os íons que formam a sua estrutura não são distribuídos de maneira periódica, ou seja, não existe uma estrutura mínima que forme todo o sólido por operações de translação. Um material cristalino, por outro lado, pode ter toda a sua estrutura macroscópica formada a partir da translação de uma única região microscópica. Os íons neste caso formam um arranjo periódico. Experimentalmente, a determinação da cristalinidade dos materiais pode ser feita utilizando-se a técnica de difração de raios-x. Com essa técnica, podemos determinar se o material é cristalino, e se for, qual a estrutura que ele apresenta. Na prática, nenhum material é completamente cristalino. Defeitos no cristal e vibrações na rede fazem com que os materiais apresentem graus de cristalinidade, e estes podem ser determinados através das larguras dos picos obtidos na difração de raios X. Os cálculos de mecânica quântica utilizados em física do estado sólido são realizados considerando potenciais periódicos, que correspondem a aproximação de que o material em questão é perfeitamente cristalino.

O trabalho descrito nesta seção é baseado no livro de Ashcroft e Mermin (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

#### A.1.1 Redes de Bravais

Para formar um sólido cristalino, são necessárias duas coisas: uma rede de Bravais e uma base. Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos abstratos no espaço, cada um localizado em uma posição  $R$  de modo que satisfaça a seguinte relação:

$$R = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (\text{A.1})$$

onde  $a_i$  são chamados vetores primitivos da rede e não podem estar todos no mesmo plano. Os  $n_i$  são números inteiros. Fazendo os  $n_i$  variarem de menos infinito até infinito, forma-se um conjunto de pontos distribuídos em todo o espaço.

Existem 14 redes de Bravais distintas no espaço tridimensional. A rede cúbica simples, por exemplo, é formada por pontos nos vértices de um cubo, e os vetores primitivos são todos perpendiculares entre si e possuem o mesmo módulo. A rede cúbica de corpo centrado é formada por uma rede cúbica simples mais um ponto no centro do cubo. A

rede cúbica de face centrada é composta por uma rede cúbica simples mais pontos que se encontram no centro de cada face do cubo.

Um certo volume do espaço associado a cada uma das posições  $R$  da rede de Bravais, e com a propriedade de que não existe superposição entre esses volumes nem espaços vazios entre eles, é denominado célula unitária primitiva. Não existe uma única maneira de definir uma célula primitiva. No caso da rede cúbica simples, a célula primitiva pode ser simplesmente um cubo: em cada posição  $R$  possível pode-se colocar um cubo, não haverá superposições entre os cubos e não haverá nenhum espaço vazio entre eles. Outra maneira é a construção de uma célula primitiva de Wigner-Seitz. Uma célula de Wigner-Seitz é construída em torno de um ponto da rede de Bravais, de modo que todo este espaço está mais próximo desse ponto escolhido do que de qualquer outro ponto da rede.

Estrutura cristalina é o termo utilizado para descrever sólidos reais. Um sólido pode ser descrito por uma das redes de Bravais, associando-se cada ponto da rede de Bravais a uma base. Uma base pode ser um átomo ou um conjunto de átomos univocamente determinados para cada ponto da rede de Bravais. Por exemplo, a estrutura cristalina do cloreto de sódio é uma rede de Bravais cúbica de face centrada, e em cada ponto da rede são associados dois átomos, um de cloro outro de sódio.

### A.1.2 Rede Recíproca

Considere uma onda plana em uma determinada rede de Bravais. Essa onda plana depende do vetor posição  $\vec{r}$  e de um vetor de onda  $\vec{k}$ . Uma rede recíproca é um conjunto de pontos formados por todos os vetores de onda  $\vec{K}$  sujeitos a seguinte relação:

$$e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}, \quad (\text{A.2})$$

ou seja, a rede recíproca é formada pelos vetores  $\vec{K}$  que formam ondas planas com a mesma periodicidade da rede de Bravais formada pelos pontos  $\vec{R}$ . Similarmente à uma rede de Bravais, uma rede recíproca pode ser escrita como:

$$\vec{K} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3, \quad (\text{A.3})$$

onde:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

a equação (A.2) implica que  $k_i$  em (A.3) sejam inteiros.

Uma rede de Bravais cúbica simples gera uma rede recíproca que também é cúbica simples. Uma rede de Bravais cúbica de face centrada gera uma rede recíproca que é cúbica de corpo centrada, e vice-versa. O volume de uma célula primitiva da rede recíproca é  $(2\pi)^3/V$ , onde  $V$  é o volume da célula primitiva da rede de Bravais (uma rede de Bravais é frequentemente chamada de rede direta). Assim, se o sistema de interesse possui uma célula primitiva com volume muito grande, o volume da célula primitiva no espaço recíproco é muito pequena. A primeira zona de Brillouin é um termo usado para descrever uma célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco.

### A.1.3 Teorema de Bloch

Considerando que os íons da rede formam uma estrutura periódica, o potencial formado por esses íons deve satisfazer a seguinte propriedade:

$$\hat{V}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{V}(\vec{r}), \quad (\text{A.5})$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede. Esta forma do potencial é válida para cristais perfeitos (que, como discutido anteriormente, não existem). As imperfeições dos cristais reais têm muita importância em suas propriedades físicas, como por exemplo, na condutividade elétrica em metais. A equação de Schrödinger para uma partícula é dada pela expressão:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}). \quad (\text{A.6})$$

sujeita a um potencial que que satisfaça a condição (A.5). Os elétrons que satisfazem (A.6) são chamados de elétrons de Bloch. As funções de onda  $\psi(\vec{r})$  possuem a seguinte propriedade, devido a periodicidade do potencial:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}), \quad (\text{A.7})$$

com:

$$u_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}). \quad (\text{A.8})$$

As condições (A.7) e (A.8) definem as funções de Bloch. A função de onda que descreve os elétrons de Bloch deve satisfazer a condição de contorno de Born-von-Karman, dada pela expressão:

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi(\vec{r}), \quad (\text{A.9})$$

onde  $N_1 N_2 N_3 = N$  é o número de células primitivas do cristal. A condição de contorno de Born-von-Karman imposta sobre as funções de Bloch faz com que os números de onda  $\vec{k}$

permitidos na equação (A.3) sejam:

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad (\text{A.10})$$

com  $m_i$  inteiro. Assim, o vetor de onda  $\vec{k}$  age como uma espécie de número quântico, definindo uma função de onda específica (A.7). Como  $N$  em geral é muito grande, os diferentes  $\vec{k}$  estão muito próximos uns dos outros.

Pode-se supor diversas formas para a equação (A.7), como por exemplo, em termos de ondas planas:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_K c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (\text{A.11})$$

substituindo-se então (A.7) em (A.6) e encontra-se os autovalores de energia para os elétrons submetidos aos íons da rede, desde que se saiba a forma do potencial  $\hat{V}(\vec{r})$ . Existem várias abordagens para esse problema. Uma delas é considerar a aproximação para elétrons em um potencial periódico fraco, onde usa-se  $\hat{V}(\vec{r})$  como uma pequena perturbação para os elétrons livres. Essa aproximação gera alguns resultados que concordam com os dados experimentais para metais dos grupos I, II, III e IV da tabela periódica. Outra abordagem é o método de ligação forte (tight binding), onde escreve-se o Hamiltoniano (chamado Hamiltoniano cristalino) como uma soma entre o Hamiltoniano atômico e um potencial de correção. No limite que a posição tende a um ponto da rede direta, o potencial de correção deve ser zero, e o Hamiltoniano cristalino tende ao Hamiltoniano atômico. Também escreve-se a função de onda em termos das funções de Wannier, que por sua vez são escritas como uma combinação linear das funções de onda atômicas (por isso, o método de ligação forte é também chamado de método da combinação linear de orbitais atômicos - LCAO). O método de ligação forte descreve bem as bandas que surgem nos níveis mais internos de um íon. Nos cálculos mais precisos de estrutura de bandas, outros métodos devem ser utilizados, que serão descritos nas próximas seções.

#### A.1.4 Comportamento das Funções de Onda dos Elétrons de Valência

A equação de Schrödinger para um elétron independente:

$$\left( -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (\text{A.12})$$

Esta equação não leva totalmente em consideração muitos dos efeitos de interação entre os elétrons. No entanto, os modelos mais bem sucedidos de cálculos de estado sólido propõem uma função inicial  $U(\vec{r})$  que leve em consideração esses efeitos (apesar do fato de diferentes potenciais propostos levarem a diferenças significativas nos cálculos de es-

trutura de bandas). Como a solução da equação (A.12) depende de  $U(\vec{r})$ , que por sua vez depende das funções de onda de todos os outros elétrons, a solução então deve ser encontrada de maneira autoconsistente.

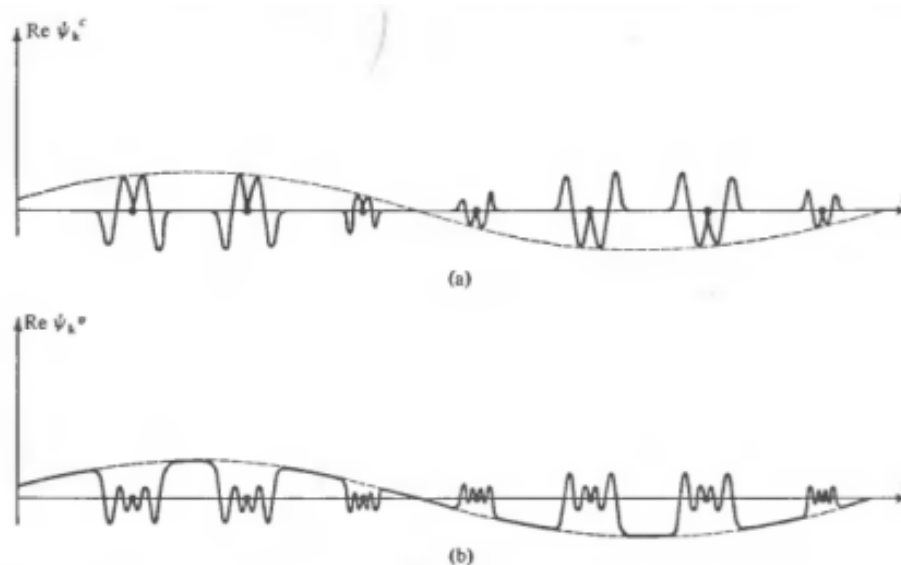
O tratamento dado nas próximas seções foca nos cálculos para os elétrons de valência, já que os elétrons mais internos podem ser corretamente descritos pelo método da ligação forte. Começa-se notando que os elétrons mais internos têm funções de onda bem localizadas nos íons, e existe uma probabilidade zero de medir a posição desses elétrons em regiões intersticiais. Por outro lado, os elétrons de valência possuem uma probabilidade não nula de serem encontrados nestas regiões, e suas funções de onda tem um comportamento parecido com o de uma onda plana nesse limite. Levando em consideração também que todas as funções de onda dos elétrons são autoestados de um mesmo Hamiltoniano, tem-se:

$$\int \psi_k^{c*}(\vec{r}) \psi_k^v(\vec{r}) d^3r = 0, \quad (\text{A.13})$$

onde os índices  $v$  e  $c$  denotam valência e núcleo (core) respectivamente.

Outro ponto importante é que os elétrons de valência possuem funções de onda que oscilam mais que as funções de onda dos elétrons internos nas regiões próximas dos íons da rede. Isso ocorre porque os elétrons de valência possuem energias totais maiores que os elétrons internos. Assim, ao se aproximarem dos íons da rede, estes elétrons adquirem energias cinéticas maiores. O comportamento das funções de onda dos elétrons em um cristal está esquematizado na figura A.1.

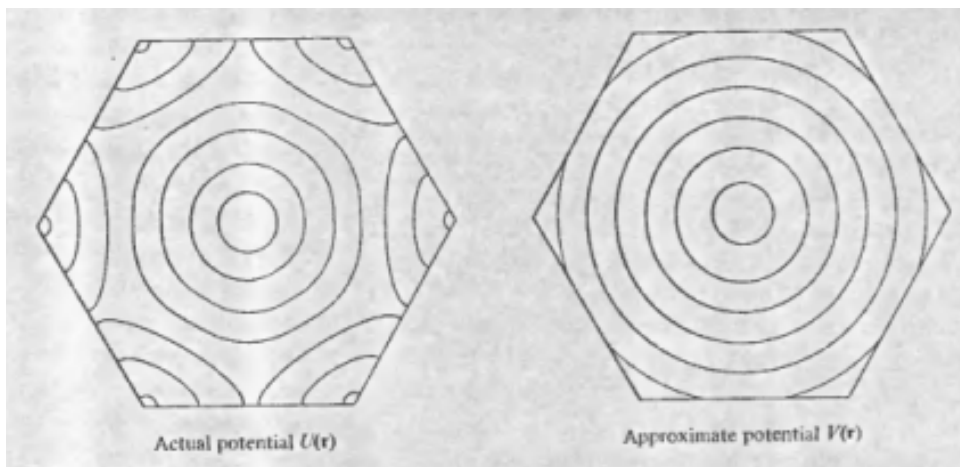
Figura A.1 – Funções de onda em um cristal para: (a) elétrons mais internos, (b) elétrons de valência. Os elétrons de valência possuem função de onda não nula nas regiões intersticiais, possuindo comportamento parecido com o de uma onda plana



### A.1.5 O Método Celular

No método celular, buscam-se funções de onda dentro de uma célula primitiva  $C_0$  que satisfaçam o teorema de Bloch. A célula  $C_0$  utilizada é uma célula de Wigner-Seitz, porque esse tipo de célula sempre possui um ponto da rede no seu centro. Desse modo, os íons posicionados no centro da célula de Wigner-Seitz geram um potencial esfericamente simétrico. A aproximação feita nesse método é considerar o potencial gerado apenas por estes íons, sem influência dos íons vizinhos, como mostrado na figura A.2.

Figura A.2 – Superfícies equipotenciais, onde a figura da esquerda representa um potencial real, e a figura da direita representa a aproximação utilizada no método celular



Fonte: (ASHCROFT; MERMIN, 2011)

Como o potencial é esfericamente simétrico, as funções de onda são mais facilmente descritas em termos dos harmônicos esféricos:

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_l(r), \quad (\text{A.14})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r} + \vec{R}); \\ \hat{n}(\vec{r})\cdot\nabla\psi(\vec{r}) &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\hat{n}(\vec{r} + \vec{R})\cdot\nabla\psi(\vec{r} + \vec{R}). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Para as condições de contorno (A.15) serem satisfeitas, a função de onda deve ser escrita como uma combinação linear das equações (A.14) com mesmo valor de energia  $\epsilon$ :

$$\psi(\vec{r}, \epsilon) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_{l\epsilon}(r). \quad (\text{A.16})$$

O método celular é muito parecido com o problema atômico, as únicas diferenças são as condições de contorno impostas, que para átomos é a exigência de que as funções de onda dos elétrons tendam a zero em regiões afastadas do núcleo. Os problemas

existentes no método celular são os seguintes:

- Dificuldades computacionais existentes devido a exigência estabelecida pelas condições de contorno;
- A aproximação feita em relação ao potencial, que é descontínuo nas regiões que limitam células de Wigner-Seitz vizinhas.

### A.1.6 Método de Onda Plana Ampliada (APW)

Neste método, utiliza-se o potencial muffin-tin, que corrige algumas dificuldades encontradas no método celular. O potencial de muffin-tin é dado por:

$$U(\vec{r}) = V(|\vec{r} - \vec{R}|), \quad (\text{A.17})$$

quando  $|\vec{r} - \vec{R}|$  é menor que  $r_0$  e:

$$U(\vec{r}) = 0, \quad (\text{A.18})$$

quando  $|\vec{r} - \vec{R}|$  é maior que  $r_0$ . Também escreve-se a função de onda pela expressão:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_K c_k \phi_{k+K, \epsilon(k)}(\vec{r}), \quad (\text{A.19})$$

onde  $\phi_{k, \epsilon}$  é chamado onda plana ampliada e satisfaz as seguintes condições:

- $\phi_{k, \epsilon}$  tende a uma onda plana  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  na região intersticial;
- $\phi_{k, \epsilon}$  é contínuo entre as regiões atômicas e intersticiais.
- $\phi_{k, \epsilon}$  satisfaz a equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \phi_{k, \epsilon} + V(|\vec{r} - \vec{R}|) \phi_{k, \epsilon} = \epsilon \phi_{k, \epsilon}, \quad |\vec{r} - \vec{R}| < r_0. \quad (\text{A.20})$$

Assim, todas as APW utilizadas em (A.19) possuem a mesma energia e frequentemente são necessárias centenas delas para que  $\epsilon(k)$  tenha uma boa convergência. Trabalha-se então com o princípio variacional:

$$E[\psi] = \frac{\int \psi_k^* \hat{H} \psi_k d^3r}{\int \psi_k^* \psi_k d^3r}, \quad (\text{A.21})$$

sendo  $E[\psi]$  estacionária quando  $E[\psi] = \epsilon(k)$ , com a exigência de que  $\partial E / \partial c_k = 0$ . Determinam-se então os coeficientes  $c_k$  da expansão (A.19).

O método APW, quando utilizado com recursos computacionais suficientes para o



tratamento de um número suficiente de ondas planas, é um método muito bem sucedido no cálculo de bandas.

### A.1.7 Método da Onda Plana Ortogonalizada (OPW)

O método OPW não necessita de um potencial muffin-tin para os cálculos, e é bem sucedido em explicar porque o método de elétrons submetidos a um potencial periódico fraco possibilita a descrição das propriedades de alguns metais. Primeiro, uma OPW é escrita como:

$$\phi_k = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_k^c(\vec{r}), \quad (\text{A.22})$$

onde  $\psi_k^c(\vec{r})$  são funções que descrevem elétrons os elétrons do caroço iônico. Desta forma, ela possui um termo que é uma combinação linear das funções de onda mais internas do átomo. A restrição para (A.22) é a condição de ortogonalidade entre  $\psi_k^c(\vec{r})$  e as funções do caroço iônico:

$$\int \psi_k^{c*}(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) d^3r = 0. \quad (\text{A.23})$$

Utilizando a equação (A.23), pode-se determinar os coeficientes  $b_c$ :

$$b_c = - \int \psi_k^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r. \quad (\text{A.24})$$

Uma OPW reproduz todas as condições necessárias para as funções dos elétrons de valência, devido aos seguintes argumentos:

- Devido a condição (A.23), uma OPW deve oscilar mais do que as funções de onda dos elétrons mais internos na região do caroço;
- O segundo termo de (A.22) tende a zero nas regiões intersticiais, e a OPW tende a uma onda plana nesse limite.

A função de onda pode ser obtida como uma combinação linear das OPW com mesmo valor de  $k$ :

$$\psi_k = \sum_K c_K \phi_{k+K}. \quad (\text{A.25})$$

Da mesma forma que no método APW, utiliza-se o princípio variacional (A.21), com a condição  $\partial E / \partial c_k = 0$ . O potencial no método OPW é descrito pelos elementos de matriz:

$$\int \phi_{k+K}^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \phi_{k+K'}(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{A.26})$$

Os elementos de matriz (A.26) podem ser obtidos utilizando-se potenciais atômicos. Frequentemente, acontece de os elementos de matriz de  $U(\vec{r})$  se tornarem parâmetros que

tornam os cálculos no método OPW parecidos com aqueles desenvolvidos para os elétrons em um potencial periódico fraco, explicando porque esta teoria é bem sucedida nos cálculos de bandas para alguns metais.

### A.1.8 Pseudopotenciais

No método dos pseudopotenciais, substituí-se (A.22) em (A.25), obtendo-se:

$$\psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left( \int \psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') d^3 r' \right) \psi_k^c(\vec{r}), \quad (\text{A.27})$$

onde:

$$\phi_k^v(\vec{r}) = \sum_K c_K e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}. \quad (\text{A.28})$$

O termo  $\phi_k^v(\vec{r})$  é chamado pseudofunção, e descreve a contribuição suave para a função de onda total para os elétrons de valência  $\psi_k^v(\vec{r})$ , também chamada função de onda "all-electron". Como a equação (A.27) é um autoestado do Hamiltoniano para elétrons de valência:

$$\hat{H} \psi_k^v(\vec{r}) = \epsilon_k^v \psi_k^v(\vec{r}), \quad (\text{A.29})$$

e, substituindo (A.27):

$$\begin{aligned} \hat{H} \phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left( \int \psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') d^3 r' \right) \hat{H} \psi_k^c(\vec{r}) = \\ \epsilon_k^v \left[ \phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left( \int \psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') d^3 r' \right) \psi_k^c(\vec{r}) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

e obtêm-se:

$$(\hat{H} + \hat{V}^R) \phi_k^v = \epsilon_k^v \phi_k^v, \quad (\text{A.31})$$

onde o operador  $\hat{V}^R$  atuando em  $\phi_k^v$  resulta na expressão:

$$\hat{V}^R \phi_k^v = \sum_c (\epsilon_k^v - \epsilon_c) \left( \int \psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v d^3 r' \right) \psi_k^c, \quad (\text{A.32})$$

levando em consideração que  $\phi_k^c$  também é um autoestado do Hamiltoniano com autovalor  $\epsilon_c$ . O termo entre parênteses em (A.31) pode ser escrito como a soma entre o operador energia cinética, o potencial periódico e  $\hat{V}^R$ , e a soma dos dois últimos é chamada de pseudopotencial. Como o operador  $\hat{V}^R$  operando em uma função não é simplesmente uma função dependente de  $\vec{r}$  multiplicada por essa função, mas sim a expressão obtida em (A.32), então as diferentes autofunções de (A.31) não são necessariamente ortonormais. Em cálculos reais, frequentemente coloca-se  $\epsilon_c$  como sendo a energia de Fermi. Pode-se

então fazer um mapeamento de todos os vetores  $\vec{k}$  para os quais  $\epsilon_k^v$  sejam iguais a energia de Fermi, e com isso realizar a construção da superfície de Fermi.

Um aspecto interessante sobre a utilização de um pseudopotencial é que, para alguns sistemas, ele é muito pequeno. Isto ocorre porque o potencial real é atrativo (contribuindo com energias negativas), ao contrário de  $V^R$ , que contribui para a energia total do sistema com a seguinte expressão:

$$\int \psi_k^{v*}(\vec{r}) \hat{V}^R \psi_k^v(\vec{r}) d^3r = \sum_c (\epsilon_k^v - \epsilon_k^c) \left| \int \psi_k^{c*}(\vec{r}) \psi_k^v(\vec{r}) d^3r \right|^2. \quad (\text{A.33})$$

Como  $(\epsilon_k^v - \epsilon_k^c)$  é sempre positivo, pode acontecer de as duas contribuições praticamente se cancelarem, e o pseudopotencial pode ser tratado como uma perturbação, explicando o motivo de a teoria de elétrons quase livres ser bem sucedida em alguns casos.

É importante ressaltar também que existem diversas maneiras de se definir  $V^R$ , de modo que  $\hat{H} + \hat{V}^R$  possua os mesmos autovalores de energia que  $\hat{H}$  para os elétrons de valência.

## APÊNDICE B – PROJECTOR AUGMENTED WAVE -PAW (MAIS INFORMAÇÕES)

### B.1 INTRODUÇÃO

Este apêndice é uma continuação direta da discussão referente ao método PAW, tratado na seção 2.3, onde foram vistas as definições iniciais sobre o método até chegar nas equações de Kohn-Sham para as pseudofunções de onda. Este apêndice inicia-se com a descrição matemática para a obtenção do Hamiltoniano transformado. Posteriormente serão feitas suposições das formas das funções de onda parciais e as pseudofunções de onda parciais necessárias para resolver problemas de estrutura eletrônica. Este apêndice também mostra em detalhes como as forças que atuam sobre o sistema são obtidas no método PAW.

#### B.1.1 O Hamiltoniano

Para resolver (2.125) é necessário saber a forma do Hamiltoniano transformado. Para isto, utiliza-se a relação:

$$\frac{\delta E}{\delta \tilde{\psi}_n^*(\vec{r})} = f_n \hat{H} \tilde{\psi}_n(\vec{r}). \quad (\text{B.1})$$

A derivada é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \tilde{\psi}_n^*(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \tilde{\psi}_n^*(\vec{r})} \left( T_s[\tilde{\psi}_n] + E_{xc}[\tilde{\rho}] + U_H[\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R] + \Delta E^R[\{D_{i,j}^R\}] \right) \\ &= \frac{\delta T_s[\tilde{\psi}_n]}{\delta \tilde{\psi}_n^*(\vec{r})} + \int \left[ \frac{\delta E_{xc}[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}')} + \frac{\delta U_H[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}')} \right] \frac{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}')}{\delta \tilde{\psi}_n^*(\vec{r})} d^3 r' + \\ &+ \sum_{R,i,j} \left[ \int \frac{\delta U_H[\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R]}{\delta \tilde{Z}^R(\vec{r}')} \frac{\delta \tilde{Z}^R(\vec{r}')}{\delta D_{i,j}^R} d^3 r' + \frac{\delta \Delta E^R}{\delta D_{i,j}^R} \right] \frac{\delta D_{i,j}^R}{\delta \tilde{\psi}_n^*(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Define-se os potenciais:

$$\begin{aligned} v_{xc}[\rho](\vec{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}; \\ u_H[\rho](\vec{r}) &= \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r', \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

com isso, a equação (B.2) se torna:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \tilde{\psi}_n^*(\vec{r})} = & -f_n \frac{\nabla^2}{2} \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \int [v_{xc}[\tilde{\rho}](\vec{r}') + u_H[\tilde{\rho}](\vec{r}')] f_n \delta(\vec{r} - \vec{r}') \tilde{\psi}_n(\vec{r}') d^3 r' + \\ & + \sum_{R,i,j} \left[ \int u_H [\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R](\vec{r}') \sum_{l,m} \Delta_{l,m,i,j}^R \tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}') d^3 r' + \frac{\delta \Delta E^R}{\delta D_{i,j}^R} \right] f_n \tilde{p}_i^R(\vec{r}) P_{n,j}^R. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Comparando (B.1) com (B.4), encontra-se o Hamiltoniano transformado:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + u_H[\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R] + v_{xc}[\tilde{\rho}] + \sum_{R,i,j} |\tilde{p}_i^R\rangle \Delta H_{i,j}^R \langle \tilde{p}_j^R|, \quad (\text{B.5})$$

onde:

$$\begin{aligned} \Delta H_{i,j}^R = & \sum_{l,m} \Delta_{l,m,i,j}^R \int u_H [\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R](\vec{r}') \tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}') d^3 r' + \frac{\delta \Delta E^R}{\delta D_{i,j}^R} = \\ = & \sum_{l,m} \Delta_{l,m,i,j}^R \int u_H [\tilde{\rho} + \sum_R \tilde{Z}^R](\vec{r}') \tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}') d^3 r' + \Delta T_{i,j}^R + \Delta C_{i,j}^R + \\ & + 2 \sum_{k,l} \Delta C_{i,j,k,p}^R D_{k,p}^R + \frac{\delta \Delta E_{xc}}{\delta D_{i,j}^R}. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

### B.1.2 Forças

Para calcular a força que atua sobre o núcleo  $a$ , utiliza-se a relação:

$$\vec{F}^a = -\frac{dE}{d\vec{R}^a}, \quad (\text{B.7})$$

onde a energia total pode ser escrita como:

$$E = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{T}^\dagger \hat{H} \hat{T} | \tilde{\psi}_n \rangle = \sum_n \epsilon_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{S} | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (\text{B.8})$$

Como a energia  $E$  depende das funções  $\langle \tilde{\psi}_n |$  e  $| \tilde{\psi}_n \rangle$ , a derivada em função de  $\vec{R}^a$  é dada por:

$$\begin{aligned} -\frac{dE}{d\vec{R}^a} = & -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}^a} - \sum_n \left[ \frac{\partial E}{\partial | \tilde{\psi}_n \rangle} \frac{\partial | \tilde{\psi}_n \rangle}{\partial \vec{R}^a} + \frac{\partial E}{\partial \langle \tilde{\psi}_n |} \frac{\partial \langle \tilde{\psi}_n |}{\partial \vec{R}^a} \right] = \\ = & -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}^a} - \sum_n f_n \epsilon_n \left[ \langle \tilde{\psi}_n | \hat{S} | \frac{d | \tilde{\psi}_n \rangle}{d\vec{R}^a} + \frac{d \langle \tilde{\psi}_n |}{d\vec{R}^a} | \hat{S} | \tilde{\psi}_n \rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Agora, é possível explorar a ortogonalidade das funções de onda PS para fazer uma simplificação. Escreve-se:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}_n | \hat{S} | \tilde{\psi}_n \rangle &= 1; \\ \frac{d}{d\vec{R}^a} \langle \tilde{\psi}_n | \hat{S} | \tilde{\psi}_n \rangle &= 0 = \langle \tilde{\psi}_n | \hat{S} | \frac{d\tilde{\psi}_n}{d\vec{R}^a} \rangle + \frac{d\langle \tilde{\psi}_n | \hat{S} | \tilde{\psi}_n \rangle}{d\vec{R}^a} + \langle \tilde{\psi}_n | \frac{d\hat{S}}{d\vec{R}^a} | \tilde{\psi}_n \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

então, substituindo (B.10) em (B.9), obtêm-se:

$$\vec{F}^a = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}^a} + \sum_n f_n \epsilon_n \langle \tilde{\psi}_n | \frac{d\hat{S}}{d\vec{R}^a} | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (\text{B.11})$$

onde:

$$\frac{d\hat{S}}{d\vec{R}^a} = \sum_{i,j} \Delta S_{i,j}^a \left[ |\tilde{p}_{n,i}^{a*}\rangle \langle \frac{d\tilde{p}_j^a}{d\vec{R}^a} | + | \frac{d\tilde{p}_i^a}{d\vec{R}^a} \rangle \langle \tilde{p}_{n,j}^a | \right], \quad (\text{B.12})$$

com  $\Delta S_{i,j}^a = \sqrt{4\pi} \Delta_{0,0,i,j}^a$ . A derivada parcial da energia é, no caso das aproximações mais usadas, escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \vec{R}^a} &= \int \frac{\delta E}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}')} \frac{\partial \tilde{\rho}(\vec{r}')}{\partial \vec{R}^a} d^3 r' + \sum_{i,j} \frac{\partial E}{\partial D_{i,j}^a} \frac{\partial D_{i,j}^a}{\partial \vec{R}^a} + \sum_{l,m} \int \frac{\delta E}{\delta \tilde{g}_{l,m}^a(\vec{r}') } \frac{\partial \tilde{g}_{l,m}^a(\vec{r}')}{\partial \vec{R}^a} d^3 r' = \\ &= \int \tilde{v}_{eff}(\vec{r}') \frac{\partial \tilde{\rho}_c^a(\vec{r}')}{\partial \vec{R}^a} d^3 r' + \sum_{i,j} \Delta H_{i,j}^a \frac{\partial D_{i,j}^a}{\partial \vec{R}^a} + \sum_{l,m} \int u_H(\vec{r}') Q_{l,m} \frac{\partial \tilde{g}_{l,m}^a(\vec{r}')}{\partial \vec{R}^a} d^3 r', \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

e a força é dada por:

$$\begin{aligned} \vec{F}^a &= - \int \left[ \tilde{v}_{eff}(\vec{r}') \frac{\partial \tilde{\rho}_c^a(\vec{r}')}{\partial \vec{R}^a} + \sum_{l,m} u_H(\vec{r}') Q_{l,m} \frac{\partial \tilde{g}_{l,m}^a(\vec{r}')}{\partial \vec{R}^a} \right] d^3 r' - \\ &- \sum_{n,i,j} f_n [\Delta H_{i,j}^a - \epsilon_n \Delta S_{i,j}^a] \left[ P_{n,i}^{a*} \langle \frac{d\tilde{p}_j^a}{d\vec{R}^a} | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \tilde{\psi}_n | \frac{d\tilde{p}_i^a}{d\vec{R}^a} \rangle P_{n,j}^a \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

### B.1.3 Ondas Parciais AE e Ondas Parciais PS

Para resolver problemas de estrutura eletrônica, é necessário primeiramente encontrar uma base para a descrição das ondas parciais AE  $\phi_i^R(\vec{r})$  e uma base para a descrição da onda parcial PS  $\tilde{\phi}_i^R(\vec{r})$ . Várias opções são possíveis, e será abordado aqui o método descrito por Kresse (KRESSE; JOUBERT, 1999), (KRESSE; HAFNER, 1994). Primeiro, é necessário lembrar que, no interior de uma certa região aumentada  $\Omega_R$ :

$$\phi_i^R(\vec{r}) \Big|_{\vec{R}} = \tilde{\phi}_i^R(\vec{r}) \Big|_{\vec{R}}, \quad (\text{B.15})$$

e, utilizando o método de separação de variáveis:

$$\begin{aligned}\phi_i^R(\vec{r}) &= \frac{\phi_{n,l}^R(r)}{r} Y_{l,m}^R(\theta, \phi); \\ \tilde{\phi}_i^R(\vec{r}) &= \frac{\tilde{\phi}_{n,l}^R(r)}{r} Y_{l,m}^R(\theta, \phi),\end{aligned}\tag{B.16}$$

onde a parte radial é obtida pela equação de Schrödinger radial:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(2l+1)}{r^2} + \hat{V}(r) - \epsilon_n \right] \phi_{n,l}^R(r),\tag{B.17}$$

onde:

$$\hat{V}(r) = -\frac{z^R}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + u_{xc}[\rho].\tag{B.18}$$

Geralmente, escolhe-se os valores de  $l$  como sendo 0 e 1 (ou 0, 1 e 2 para metais alcalinos pesados, metais alcalinos terrosos e elementos d), e para cada  $l$  escolhe-se duas energias de referência, com uma delas sempre sendo a energia de um orbital de valência.

Uma onda parcial PS pode ser escrita como uma combinação linear de funções de Bessel:

$$\tilde{\phi}_{n,l}^R(\vec{r}) = \sum_{i=1}^2 \alpha_i r j_l(q_i r).\tag{B.19}$$

Para que esta equação seja contínua e diferenciável em  $\vec{R}$  são necessárias duas funções de Bessel  $j_l(q_i r)$ .

Para obter a função de projeção  $\tilde{p}_i^R(\vec{r})$  escreve-se:

$$\tilde{p}_i^R(\vec{r}) = \frac{\tilde{p}_{n,l}^R(r)}{r} Y_{n,l}^R(\theta, \phi),\tag{B.20}$$

e a parte radial é dada por:

$$\tilde{p}_{n,l}^R(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(2l+1)}{r^2} + \tilde{V}(r) - \epsilon_n \right] \tilde{\phi}_{n,l}^R(\vec{R});\tag{B.21}$$

com:

$$\tilde{V}(r) = -\frac{z^R}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + u_{xc}[\tilde{\rho}].\tag{B.22}$$

Ainda é necessário assegurar que o operador de projeção satisfaça a propriedade de ortogonalidade  $\langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\phi}_j^R \rangle = \delta(i - j)$ . Para isso, utiliza-se um método numérico baseado no procedimento de Gram-Schmidt. Primeiramente, redefine-se  $|\tilde{p}_i^R\rangle$ :

$$|\tilde{p}_i^R\rangle = |\tilde{p}_i^R\rangle - \sum_j^{i-1} \langle \tilde{\phi}_j^R | \tilde{p}_i^R \rangle |\tilde{p}_j^R\rangle,\tag{B.23}$$

e, com o novo valor de  $|\tilde{p}_i^R\rangle$ , redefine-se  $|\phi_i^R\rangle$  e  $|\tilde{\phi}_i^R\rangle$ :

$$\begin{aligned} |\phi_i^R\rangle &= |\phi_i^R\rangle - \sum_j^{i-1} \langle \tilde{p}_j^R | \tilde{\phi}_i^R \rangle |\phi_j^R\rangle; \\ |\tilde{\phi}_i^R\rangle &= |\tilde{\phi}_i^R\rangle - \sum_j^{i-1} \langle \tilde{p}_j^R | \tilde{\phi}_i^R \rangle |\tilde{\phi}_j^R\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Para garantir a unidade, escreve-se:

$$\begin{aligned} |\tilde{p}_i^R\rangle &= \frac{|\tilde{p}_i^R\rangle c}{\langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\phi}_i^R \rangle}; \\ |\tilde{\phi}_i^R\rangle &= \frac{|\tilde{\phi}_i^R\rangle}{c}; \\ |\phi_i^R\rangle &= \frac{|\phi_i^R\rangle}{c}, \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

onde  $c$  é colocado para evitar problemas numéricos. Depois que o procedimento estiver pronto para uma dada projeção  $|\tilde{p}_i^R\rangle$ , passa-se para  $|\tilde{p}_{i+1}^R\rangle$  e assim por diante.

#### B.1.4 Densidades de Carço

A densidade de carço  $\rho_c^R(\vec{r})$  é obtida por:

$$\rho_c^R(\vec{r}) = \sum_{n,l,m} f_n |\phi_{n,l}^R(r)|^2 |Y_{l,m}^R(\theta, \phi)|^2, \quad (\text{B.26})$$

no entanto, todos os níveis  $m$  estão ocupados para cada  $l$ . Assim, pode-se utilizar a relação:

$$\sum_m |Y_{l,m}^R|^2(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi}, \quad (\text{B.27})$$

e  $f_n = 2$  devido ao spin, obtêm-se:

$$\rho_c^R(\vec{r}) = \sum_{n,l} 2 \frac{(2l+1)}{4\pi} |\phi_{n,l}^R(r)|^2, \quad (\text{B.28})$$

onde os estados  $\phi_{n,l}^R(r)$  podem ser obtidos através da equação de Dirac apresentado na seção 2.4.

A densidade de carço  $\tilde{\rho}_c^R(\vec{r})$  pode ser resolvida da mesma maneira que para a onda parcial PS, escrevendo como uma combinação linear de funções de Bessel, com a propriedade de que estas densidades sejam iguais fora da região aumentada.



### B.1.5 Termo de Correção

Falta ainda determinar a componente do termo de correção  $\sum_R \tilde{Z}^R(\vec{r})$ , lembrando que:

$$\begin{aligned}\tilde{Z}^R(\vec{r}) &= \sum_{l,m} Q_{l,m}^R \tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}); \\ Q_{l,m}^R &= \int r^l Y_{l,m} [\rho^R(\vec{r}) - \tilde{\rho}^R(\vec{r}) + Z^R(\vec{r})] d^3r; \\ \delta(l-l')\delta(m-m') &= \int r^l Y_{l,m} \tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}) d^3r.\end{aligned}\tag{B.29}$$

O termo  $\tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r})$  foi definido como:

$$\tilde{g}_{l,m}^R(\vec{r}) = \tilde{g}_{l,m}^R(r) Y_{l,m}^R,\tag{B.30}$$

e pode-se escrever a parte radial em termos das funções de Bessel:

$$\tilde{g}_{l,m}^R(r) = \sum_{i=1}^2 \alpha_i^l j_l(q_i^l r),\tag{B.31}$$

onde os termos  $\alpha_i^l$  e  $q_i^l$  são escolhidos para que a função seja zero fora da região aumentada.