



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE  
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO  
LICENCIATURA EM FÍSICA

# Estudo da Estrutura Eletrônica do Grafeno e Grafeno Hidratado

*Isaac de Macêdo Félix*

Cuité - PB

- 2013 -

Isaac de Macêdo Félix

# Estudo da Estrutura Eletrônica do Grafeno e Grafeno Hidratado

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

Cuité - PB

- 2013 -

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE  
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

F316e Félix, Isaac de Macêdo.

Estudo da estrutura eletrônica do grafeno e grafeno hidratado. / Isaac de Macêdo Félix – Cuité: CES, 2013.

109 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Física) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2013.

Orientador: Dr. Luis Alberto Terrazos Javier.

1. Grafeno funcionalizado. 2. Cálculos – primeiros princípios. 3. DFT. I. Título.

CDU 53

Isaac de Macêdo Félix

# Estudo da Estrutura Eletrônica do Grafeno e Grafeno Hidratado

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Aprovada em 01 de Outubro de 2013.

BANCA EXAMINADORA:

---

**Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier**

(Presidente - UFCG/CES/UAE)

---

**Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto**

(Membro - UFCG/CES/UAE)

---

**Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares**

(Membro - UFCG/CES/UAE)

---

**Prof. Dr. Fábio Ferreira de Medeiros**

(Suplente - UFCG/CES/UAE)

*"[...] A vida significa tudo o que ela sempre significou,  
o fio não foi cortado.*

*Porque eu estaria fora de seus pensamentos,  
agora que estou apenas fora de suas vistas?*

*Eu não estou longe,  
apenas estou do outro lado do Caminho...*

*Você que aí ficou,*

*siga em frente,*

*a vida continua,*

*linda e bela como sempre foi." (Sto. Agostinho)*

*Mário Jones (In memoriam)*

*À todos que tornaram possível a realização deste trabalho  
e principalmente ao presente mais lindo e precioso que  
Deus me deu: minha família.*

# Agradecimentos

*Muitas pessoas colaboraram para a realização desta graduação, algumas de forma técnica, outras de maneira pessoal. Nenhuma lista de agradecimentos é completa, mas à lista que segue abaixo, deixo um forte e caloroso abraço.*

À Deus, pela sua constante presença em minha vida.

À minha família, que me permitiu nascer e me criar num lar digno onde nunca me faltou incentivo e afeto.

À minha namorada, amigos e colegas de curso, pelo companheirismo, ajudas e incentivos.

Aos professores que contribuíram para minha formação profissional e pessoal, em especial ao Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier, pela orientação e dedicação na minha iniciação científica e na construção desta monografia. Também desejo expressar meus agradecimentos a todos os meus professores do ensino básico, que iniciaram a construção do meu conhecimento, que Deus os recompense pelo amor e dedicação ao ensino.

À todos os funcionários que compõem o Centro de Educação e Saúde, pelos serviços prestados durante minha graduação.

Ao CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo), que permitiu a realização dos cálculos deste trabalho em seu ambiente computacional.

Ao CNPq que financiou e incentivou minha pesquisa, doravante gerou o tema desta minha monografia.

# Resumo

Com cálculos de primeiros princípios, utilizando o método do Potencial Total de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (FP-LAPW), baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementado nos códigos computacionais WIEN2k, reproduzimos as propriedades eletrônicas do grafeno a partir da sua estrutura cristalina. Observamos que os resultados obtidos condizem com a literatura. Em seguida, com objetivo de manipular essas propriedades eletrônicas, adicionamos átomos de hidrogênios e grupos hidroxilas em lados opostos de sua estrutura cristalina, usando a técnica conhecida como funcionalização. A esse grafeno quimicamente modificado demos o nome grafeno hidratado. Após a funcionalização do grafeno, observamos que o grafeno hidratado sofre uma transição semimetal-isolante com gap direto de  $3,0 \text{ eV}$  localizado no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin. De acordo com a literatura, esse resultado é coerente e possibilita o grafeno hidratado de abrir novos horizontes na nanociência e na nanotecnologia, como em estudos do sequenciamento do DNA e na construção de nanodispositivos eletrônicos cada vez menores e mais eficientes.

Palavras-chave: Grafeno Funcionalizado, Cálculos de Primeiros Princípios, DFT.



# Abstract

With *ab-initio* calculations, using the Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) methodology, based on the formalism of Density Functional Theory (DFT), implemented in computational codes WIEN2k, we reproduce the electronic properties of Graphene from its crystalline structure. We observe that the results obtained are consistent with the literature. Then, in order to manipulate these properties, add hydrogen atoms and hydroxyl groups on opposite sides of its crystalline structure, using the technique known as functionalization. This Graphene, chemically modified, we called hydrated Graphene. After the functionalization of Graphene, the hydrated Graphene undergoes a semimetal-insulator transition with direct gap of 3.0 eV located at the point  $\Gamma$  of the first Brillouin zone. According to the literature, this result is consistent and it makes it possible to open new horizons on nanoscience and nanotechnology, as in studies of DNA sequencing and in building electronic nanoscale devices smaller and more efficient.

Keywords: Graphene functionalization, ab-initio calculus, DFT.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>12</b>
1.1	Breve Histórico . . . . .	12
1.2	Simulações Computacionais . . . . .	14
1.3	Motivação e Descrição do Trabalho . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Problema Quântico de Muitos Corpos</b>	<b>17</b>
2.1	Equação de Schrödinger . . . . .	17
2.2	Sistemas Quântico de Muitos Corpos . . . . .	20
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	22
2.4	Método de Hartree-Fock . . . . .	27
2.5	Método de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	33
2.6	O método SCF . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>36</b>
3.1	O Modelo de Thomas-Fermi . . . . .	36
3.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	38
3.3	Equações de Kohn-Sham . . . . .	43
3.4	O Potencial de Troca e Correlação . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Método FP-LAPW</b>	<b>51</b>
4.1	O Método APW . . . . .	51
4.2	O Método LAPW . . . . .	54
4.3	LAPW com Orbitais Locais (LAPW+LO) . . . . .	55
4.4	O Método FP-LAPW . . . . .	56
<b>5</b>	<b>O Código WIEN2k</b>	<b>58</b>
5.1	Inicialização do Processo Autoconsistente . . . . .	59
5.2	Processo Autoconsistente . . . . .	61

<b>6</b>	<b>O Grafeno</b>	<b>64</b>
6.1	Estrutura Cristalina . . . . .	65
6.2	Estrutura Eletrônica do Grafeno . . . . .	66
6.2.1	Densidade de Estados . . . . .	67
6.2.2	Estrutura de Bandas . . . . .	69
6.2.3	Densidade eletrônica . . . . .	70
6.3	Aplicações com Grafeno . . . . .	71
<b>7</b>	<b>O Grafeno Hidratado</b>	<b>75</b>
7.1	Motivação . . . . .	75
7.2	Hidratação do Grafeno . . . . .	76
7.3	Estrutura Cristalina . . . . .	77
7.4	Estrutura Eletrônica do Grafeno Hidratado . . . . .	78
7.4.1	Densidade de Estados . . . . .	78
7.4.2	Estrutura de Bandas . . . . .	79
7.4.3	Densidade Eletrônica . . . . .	80
7.5	Novas Possibilidades . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Discussão e Conclusões</b>	<b>84</b>
<b>A</b>	<b>Solução da Equação de Schrödinger para o Átomo de Hidrogênio</b>	<b>90</b>
A.1	A Solução da Equação em $\phi$ . . . . .	93
A.2	A Solução da Equação em $\theta$ . . . . .	94
A.3	A Solução da Equação em $r$ . . . . .	95
A.4	A Solução Geral . . . . .	96
<b>B</b>	<b>O Princípio Variacional</b>	<b>97</b>
<b>C</b>	<b>Dedução da Equação de Hartree-Fock</b>	<b>99</b>
<b>D</b>	<b>Representação dos termos da Eq. (2.83)</b>	<b>106</b>

# Lista de Figuras

2.1	Sistema multieletrônico composto por elétrons de carga $e$ , posicionados em $\vec{r}$ ; e núcleos de carga $eZ$ , posicionados em $\vec{R}$ . . . . .	20
2.2	Representação esquemática das posições das partículas. . . . .	21
2.3	Algoritmo para as $n$ -ésimas interações no procedimento autoconsistente para resolver as equações de Hartree-Fock-Roothaan. . . . .	35
3.1	Algoritmo para as $n$ -ésimas interações no procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham. . . . .	48
4.1	Representação esquemática da divisão da célula primitiva, onde a região <b>I</b> compreende as esferas atômicas, <i>região de muffin-tin</i> e a região <b>II</b> é a <i>região intersticial</i> . . . . .	52
4.2	Divisão do espaço cristalino em esferas muffin-tin e região intersticial, para um caso particular de uma célula unitária com dois átomos, situados nos centros das esferas. . . . .	53
4.3	Representação dos ângulos $\theta$ e $\phi$ no sistema de coordenadas esféricas. . . . .	53
5.1	Logomarca do pacote computacional WIEN2k . . . . .	58
5.2	Algoritmo da geração dos dados de entrada do ciclo autoconsistente. . . . .	59
5.3	Algoritmo do ciclo autoconsistente no código WIEN2k. . . . .	62
6.1	Representação da estrutura hexagonal planar do grafeno. . . . .	64

6.2	Produção de alótropos do carbono a partir do grafeno: (a) Os fulerenos são moléculas de carbono cuja superfície é provenientes do grafeno e formada por arranjos pentagonais e hexagonais que formam uma espécie de casca esférica (buckyball). (b) Os nanotubos de carbono podem ser vistos como uma folha de grafeno enrolada na forma de cilindros com diâmetros da ordem de nanômetros. (c) O grafite consiste de várias folhas de grafeno empilhadas e ligadas umas às outras através de ligações fracas do tipo van der Waals. . . . .	65
6.3	Estrutura cristalina do grafeno: (a) Célula unitária da estrutura cristalina do grafeno (linha tracejada), com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B. (b) ilustração da primeira zona de Brillouin (hexágono), dos vetores primitivos da rede recíproca, $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e dos pontos de alta simetria, $\Gamma$ , $M$ e $K$ . . . . .	66
6.4	Densidade de estados do grafeno. . . . .	67
6.5	Contribuição dos orbitais, $s$ e $p$ , para densidade de estados do grafeno. . . . .	68
6.6	Densidade de estados do orbital $p$ com projeção em $p_z$ e $p_x + p_y$ . . . . .	68
6.7	Estrutura de bandas (à esquerda) e densidade de estados (à direita) do grafeno. . . . .	69
6.8	Densidade eletrônica, em elétrons/ $\text{Å}^3$ , no plano de grafeno. . . . .	70
6.9	Esquema da proteção contra corrosão que ocorre no cobre pela degradação eletroquímica: (a) mecanismo de corrosão; (b) mecanismo de proteção contra corrosão por meio do revestimento de grafeno. Imagem referente à (RAMANA et al., 2012). . . . .	72
6.10	(a) Painel de toque flexível, constituído por grafeno e um polímero base. (b) Painel touch-screen baseados em grafeno conectado a um computador controlado por um software. Imagem referente à (BAE et al., 2010). . . . .	72
6.11	Modelo da translocação do DNA através de nanoporos de grafeno: (a) Mecanismo de medição da corrente elétrica. (b) Ilustração do DNA atravessando o nanoporo (imagem: <i>Robert Johnson</i> ). . . . .	73
7.1	Representação da estrutura hexagonal planar do grafeno hidratado. . . . .	76

7.2	Representação detalhada da estrutura hexagonal planar do grafeno hidratado: (a) Observada no plano (001), temos a ilustração da célula unitária (retângulo azul) e a ligação ziguezague dos carbonos onde foi inserido os hidrogênios e grupos hidroxilas (linha pontilhada vermelha). (b) Observada de perfil, temos posição dos átomos num seguimento ziguezague e as distâncias interatômicas. . . . .	78
7.3	Densidade de estados do grafeno hidratado projetada nos orbitais atômicos.	79
7.4	Primeira zona de Brillouin do grafeno hidratado (linha vermelha cheia) e primeira zona de Brillouin do grafeno (linha vermelha tracejada). . .	79
7.5	Estrutura de bandas (à esquerda) e densidade de estados do grafeno hidratado (à direita). . . . .	80
7.6	Densidade eletrônica no plano dos hidroxilas. Note que os hidroxilas giram $60^\circ$ num seguimento ziguezague com uma concentração de carga relativamente pequena. . . . .	81
7.7	Diferença de carga entre as ligações C–OH e C–H. . . . .	81
7.8	Modelo de sequenciamento do DNA usando nanoporos num plano de grafeno funcionalizado. Figura adaptada de (BRANTON et al., 2008). . .	82
7.9	Transistor efeito-campo de grafeno (graphene field-effect transistor GFET): (a) Ilustração 3-D do GFET flexível e impermeável. (b) GFET sintetizado em laboratório. Figura adaptada de (LEE et al., 2013). . . . .	83
A.1	(a) Modelo atômico real. (b) Modelo atômico equivalente levando. . . .	90
A.2	Representação da interação coulombiana entre o próton e o elétron, aplicando a notação de coordenadas esféricas. . . . .	91

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Breve Histórico

Em 1926, Erwin Schrödinger<sup>1</sup> propôs uma equação diferencial, cujas soluções correspondem a funções de ondas que descrevem o estado quântico de um sistema. Essa equação foi nomeada *equação de Schrödinger* e pode ser resolvida analiticamente apenas para sistemas relativamente simples, fazendo o uso de aproximações.

Em 1927, Max Born<sup>2</sup> e Robert Oppenheimer<sup>3</sup> propuseram uma simplificação, na qual se baseia no fato, de que o elétron é muito mais leve que o núcleo atômico, e assim, ele se move com uma velocidade muito maior, considerando um referencial inercial fixo. Portanto, considerou-se que o núcleo estaria supostamente parado. Essa consideração ficou conhecida como *aproximação de Born-Oppenheimer* e consiste basicamente em desacoplar o movimento eletrônico do nuclear para resolver a equação de Schrödinger. A partir desse ano, também surgem os primeiros trabalhos na área de estrutura eletrônica, apresentados independentemente por Thomas<sup>4</sup> e Fermi<sup>5</sup>, dando origem ao método que mais tarde ficaria conhecido como o *método de Thomas-Fermi*.

---

<sup>1</sup>Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887 - 1961), físico austríaco, recebeu em 1933 (juntamente com Paul Dirac) o Prêmio Nobel da Física, pelo trabalho desenvolvido sobre mecânica ondulatória.

<sup>2</sup>Max Born(1882 - 1970), físico alemão, premiado com o Nobel de Física de 1954 (juntamente com o físico Walther Bothe), pelo trabalho sobre a teoria quântica. Na ocasião ele comentou: "A arte de adivinhar as fórmulas corretas chegou a um alto grau de perfeição".

<sup>3</sup>Julius Robert Oppenheimer (1904 - 1967), físico norte-americano, e responsável por dirigir o Projeto Manhattan (para o desenvolvimento da bomba atômica), durante a Segunda Guerra Mundial.

<sup>4</sup>Llewellyn Hilleth Thomas (1903-1992), físico e matemático britânico, ficou conhecido por suas contribuições na física atômica.

<sup>5</sup>Enrico Fermi (1901-1954), físico italiano, destacou-se pelo seu trabalho sobre o desenvolvimento do primeiro reator nuclear, e por suas diversas contribuições na Física, como no desenvolvimento da teoria quântica, física nuclear e de partículas e na mecânica estatística. Em 1938, Enrico Fermi trabalhando na Columbia University, verificou a real fissão do núcleo (o que deu origem ao Projeto Manhattan) e foi laureado com o Nobel de Física daquele ano.

Em 1928, Douglas Hartree<sup>6</sup> introduz o método do campo autoconsistente (Self-Consistent Field, SCF) com o objetivo de obter a solução da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos. Esse método determina a função de onda total de um sistema eletrônico por meio de um procedimento iterativo. Assim, a partir de uma função de onda inicial  $\psi_m$ , pode-se obter uma função melhorada  $\psi_n$  a cada nova interação, até que a função de onda total de duas interações consecutivas satisfaça  $|\psi_n - \psi_m| \leq \varepsilon$ , em que  $\varepsilon$  corresponde a precisão desejada do cálculo.

Em 1930, Vladimir Fock<sup>7</sup> e John Slater<sup>8</sup>, independentemente, corrigem algumas deficiências do método de Hartree, considerando que a função de onda total de um sistema eletrônico fosse antissimétrica com respeito à troca de dois elétrons quaisquer, já que estes pertencem ao grupo dos férmions (ou seja, possuem *spin* semi-inteiro e obedecem o princípio da exclusão de Pauli), e introduzem o *spin* do elétron explicitamente nessa função. Este método ficou conhecido como *método de Hartree-Fock*.

Em 1947, o grafeno começa a ser estudado teoricamente por P. R. Wallace<sup>9</sup> a partir de seu trabalho sobre grafite por cristalografia de raios-X. Outrora (em 2004), dois cientistas russos, Andre Geim<sup>10</sup> e Konstantin S. Novoselov<sup>11</sup>, produzem aquilo que seria o primeiro floco de grafeno.

Em 1951, por questões práticas, Roothaan<sup>12</sup> simplificou o método de Hartree-Fock, escrevendo a parte radial da função de um elétron como uma combinação linear de funções conhecidas, denominadas funções de base. Dessa forma a solução das equações integro-diferenciais acopladas ao método de Hartree-Fock, reduziram-se a um problema

---

<sup>6</sup>Douglas Rayner Hartree (1897 - 1958), físico e matemático inglês, deu importantes contribuições à física atômica. Suas investigações mais significativas foram em análises numéricas.

<sup>7</sup>Vladimir Aleksandrovich Fock (1898 - 1974), físico soviético, deu significativas contribuições na Mecânica Quântica e na Eletrodinâmica Quântica.

<sup>8</sup>John Clarke Slater (1900 - 1976), físico e químico teórico norte-americano, desenvolveu uma técnica matemática para a mecânica quântica, por meio de um determinante, para gerar funções de onda antissimétricas que descrevam os estados coletivos de vários férmions e que cumprem o princípio de exclusão de Pauli. Esse determinante ficou conhecido como *determinante de Slater*.

<sup>9</sup>Philip Russell Wallace (1915 - 2006), físico teórico canadense, ficou conhecido por seu papel pioneiro, em 1947, sobre a estrutura de bandas do grafite, e particularmente, do grafeno. Sendo esse último, objeto de estudo do Prêmio Nobel de Física 2010.

<sup>10</sup>Andre Geim nasceu em 1958 na Rússia, e completa hoje (dia 1 de outubro) 55 anos. Além do método de isolar o grafeno, ele é conhecido também pelas demonstrações concretas da levitação magnética.

<sup>11</sup>Sir Konstantin Sergeevich Novoselov nasceu em 1974 na Rússia, e completou no dia 23 de Agosto 39 anos. Juntamente com Andre Geim, Novoselov publicou cerca de 100 peer-reviewed, trabalhos de pesquisa sobre vários temas, incluindo as pesquisas sobre grafeno.

<sup>12</sup>Clemens C. J. Roothaan, nasceu em 1918, na cidade de Nijmegen, Holanda (Países Baixos) e completou 95 anos no dia 29 de agosto. Físico e químico, contribuiu bastante para o desenvolvimento de trabalhos relacionados à cálculos de primeiros princípios.



de álgebra matricial, ficando conhecido como o *método de Hartree-Fock-Roothaan*.

Em 1964, inspirada no método de Thomas-Fermi, surge a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), alicerçada em dois teoremas fundamentais, conhecidos como *Teoremas de Hohenberg-Kohn* (propostos por de Pierre Hohenberg<sup>13</sup> e Walter Kohn<sup>14</sup>), e um conjunto equações, conhecidas como *Equações de Kohn-Sham* (deduzidas por Walter Kohn e Lu J. Sham<sup>15</sup>). Nessas equações, aparece um termo que requer um cuidado específico, o *potencial de troca e correlação*, que é obtido por meio de aproximações, o qual destacamos a aproximação da densidade local (Local Density Approximation – LDA) e aproximação de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation – GGA).

Com o propósito de resolver as equações de Kohn-Sham de forma eficiente, foram criados vários métodos de cálculos como *Pseudopotencial* (PP) (PHILLIPS; KLEINMAN, 1959), *Linear Muffin-tin Orbital* (LMTO) (SKRIVER, 1984), *Projector Augmented Wave* (PAW) (BLÖCHL, 1994), *Full Potential - Linear Augmented Plane Waves* (FP-LAPW) (BLAHA et al., 2001) e etc, todos baseados na DFT, diferenciando entre si principalmente pela escolha de um conjunto de funções de base.

## 1.2 Simulações Computacionais

Atualmente, a simulação computacional vem conquistando espaço em meio às várias técnicas de modelagem de estruturas cristalinas, pois através desta torna-se possível entender e estimar grande parte das propriedades dos materiais, conhecendo-se apenas seus constituintes básicos, ou seja, seus átomos. Esse tipo de modelagem é feita através de cálculos de primeiros princípios<sup>16</sup>, em que a grande maioria está baseada na DFT.

---

<sup>13</sup>Pierre C. Hohenberg, físico norte-americano nasceu em 1934 e completará 79 anos no dia 3 de outubro. Sua especialidade na Física está voltada principalmente para trabalhos relacionados à mecânica estatística.

<sup>14</sup>Walter Samuel Gerst Kohn, físico austríaco com nacionalidade norte-americano, nasceu em 1923 e completou 90 anos no dia 9 de março. W. Kohn foi premiado, juntamente com John Pople, com o Prêmio Nobel de química em 1998 pelo reconhecimento de suas contribuições para a compreensão das propriedades eletrônicas dos materiais.

<sup>15</sup>Lu Jeu Sham, físico chinês, nasceu em 1938 e completou 75 anos no dia 28 de abril. Sham ficou conhecido por seu trabalho sobre a DFT com W. Kohn, que resultou nas equações conhecidas como *equações Kohn-Sham*.

<sup>16</sup>Cálculos de primeiros princípios ou *ab-initio*, são métodos computacionais que simulam e modelam materiais, e que não utilizam nenhuma informação empírica sobre o sistema estudado. Mas a partir das posições dos átomos e interações entre eles, esses métodos são capazes de resolver o problema quântico de átomos interagentes e providenciar a descrição do sistema eletrônico e nuclear do material.

Para a realização deste trabalho, usamos o pacote computacional WIEN2k, uma dos mais precisos para cálculos de primeiros princípios, que implementa soluções baseadas nas equações de Kohn-Sham. Ele usa uma função de base conhecida como Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (LAPW) e não faz qualquer aproximação do potencial atômico (FP-LAPW). Além disso, ele traz diversos aplicativos complementares que permitem determinar diversas propriedades do material em estudo, tais como, densidade de estados, estrutura de bandas, densidade eletrônica, dentre outras. Porém, na primeira etapa de cada estudo, onde deve ser feita a otimização das constantes de rede e de outros parâmetros da célula cristalina, diversos ciclos autoconsistentes precisam ser realizados com o intuito de escolher o melhor conjunto de parâmetros do cristal que minimize a energia do sistema. Devido as características dos métodos baseados em *full potential*, o WIEN2k apresenta uma desvantagem, consome muito tempo de CPU, mesmo quando executado em modo paralelo.

### 1.3 Motivação e Descrição do Trabalho

O grafeno é um material extremamente forte, ultrafino, transparente, flexível e um excelente condutor de calor e eletricidade. Ele foi descoberto no final de 2004, no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester<sup>17</sup>, após os cientistas russos Andre Geim e Konstantin Novoselov observarem com microscopia eletrônica, fragmentos presos em uma fita adesiva, usada para limpar a superfície de um bloco de grafite. Desde então, a nanociência vem revolucionando o mundo tecnológico com o desenvolvimento de nanoestruturas a partir desse material. Conhecer suas propriedades eletrônicas e estruturais, sobretudo, modificá-las de forma controlada, permite a criação de nanodispositivos para aplicações nas mais variadas áreas de conhecimento.

Neste trabalho vamos usar o método do FP-LAPW (com a aproximação GGA para o potencial de troca e correlação) que está baseado na DFT e implementado no código computacional WIEN2k, para reproduzir e estudar as propriedades eletrônicas do grafeno a partir da sua estrutura cristalina. Em seguida, com objetivo de manipular essas propriedades eletrônicas, vamos inserir grupos funcionais nessa estrutura cristalina, usando a técnica conhecida como funcionalização.

---

<sup>17</sup>A Universidade de Manchester é uma universidade pública de pesquisa localizada em Manchester, Inglaterra. Foi fundada em 2004, através da fusão da Universidade Vitoria de Manchester (estabelecida em 1851) e Universidade do Instituto Manchester de Ciência e tecnologia (estabelecida em 1824).

Por razões didáticas, abordaremos na sequência desta monografia:

- Capítulo 2: *O Problema Quântico de Muitos Corpos*. Neste capítulo apresentaremos aproximações feitas na equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos.
- Capítulo 3: *A Teoria do Funcional da Densidade*: Vamos apresentar um dos métodos mais precisos em cálculos de primeiros princípios para a descrição das propriedades dos materiais em seu estado fundamental.
- Capítulo 4: *Método FP-LAPW*: Descreveremos o método utilizado para a escolha da função de base que descreva apropriadamente o comportamento da função de onda eletrônica num cristal.
- Capítulo 5: *O código WIEN2K*: Apresentaremos o pacote de programas que simula, modela e descreve um cristal e nos fornece suas propriedades.
- Capítulo 6: *O Grafeno*: Neste capítulo apresentaremos o grafeno e, com auxílio do código WIEN2k, reproduziremos sua estrutura cristalina e suas propriedades eletrônicas. Mostraremos também algumas aplicações que, em curto prazo, estão sendo feitas nesse material.
- Capítulo 7: *O Grafeno Hidratado*: Para fechar nosso estudo com cálculos de primeiros princípios, faremos uma funcionalização no grafeno, adicionando hidrogênios e grupos hidroxilas em lados opostos da sua estrutura cristalina. Esse grafeno quimicamente modificado será nomeado *grafeno hidratado*, por razões que serão discutidas nesse capítulo. Em seguida, apresentaremos suas propriedades eletrônicas e algumas possíveis formas de aplicações com esse material.

# Capítulo 2

## Problema Quântico de Muitos Corpos

Toda matéria, um sólido, por exemplo, é constituída por uma coleção de partículas com determinado número de elétrons e núcleos (compostos por prótons e nêutrons), repetidos regularmente numa rede periódica e interagindo eletromagneticamente entre si, de acordo com a Lei de Coulomb.

Um dos objetivos da Física da Matéria Condensada é investigar e descrever sistemas de muitos corpos interagentes. Isso é feito por meio da mecânica quântica, através da equação de Schrödinger independente do tempo. Entretanto, não é possível resolver problemas envolvendo muitos corpos com exatidão. Diante dessa necessidade, são feitas algumas aproximações para contornar tal problema.

### 2.1 Equação de Schrödinger

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação diferencial, cujas soluções correspondem a funções de ondas, que descrevem o estado quântico de um sistema. Tal equação ganhou o seu nome, ficando conhecida como *equação de Schrödinger*, sendo expressa da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(r,t) + V(r)\Psi(r,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Na Eq. (2.1), o termo  $V(r)$  representa a energia potencial associada a interação das partícula do sistema;  $\hbar$  trata-se de uma constante<sup>1</sup>;  $\Psi(r,t)$  é a função de onda que descreve o estado do sistema em questão e  $\nabla^2$  é o operador laplaciano.

---

<sup>1</sup>O termo  $\hbar$ , representa a razão entre a constante de Planck ( $h$ ) por  $2\pi$ . Ou seja,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , na qual,  $h \approx 6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$ .

Fazendo

$$\Psi(r, t) = \psi(r)T(t), \quad (2.2)$$

separamos a parte temporal ( $t$ ), da parte espacial ( $r$ ) na função de onda  $\Psi(r, t)$  da Eq. (2.1). Assim, teremos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r)T(t) + V(r)\psi(r)T(t) = i\hbar\frac{\partial\psi(r)T(t)}{\partial t}. \quad (2.3)$$

Dividindo por  $\psi(r)T(t)$ , obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(r)}\nabla^2\psi(r) + V(r) = i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Note que, o lado direito depende exclusivamente de  $t$ , e o lado esquerdo depende apenas de  $r$ . Então, ambos são iguais a uma constante numérica  $k$ , dando origem a duas equações:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(r)}\nabla^2\psi(r) + V(r) = k \quad (2.5)$$

e

$$i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t} = k. \quad (2.6)$$

Vamos resolver a Eq. (2.6). Para isso, separamos as variáveis<sup>2</sup>  $T(t)$  e  $t$  dessa EDO de primeira ordem, como segue abaixo.

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{k}{i\hbar}dt \quad (2.7)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{k}{i\hbar} \int dt \quad (2.8)$$

$$\ln T - \ln T_0 = \frac{-ik}{\hbar}t \quad (2.9)$$

$$T = T_0 e^{\frac{-ik}{\hbar}t}. \quad (2.10)$$

Agora vamos saber de que se trata a constante  $k$ . Para isso, basta fazer um análise dimensional nos termos da exponencial da Eq. (2.10) (que deve ser adimensional).

---

<sup>2</sup>Apesar de essa expressão ser contudente (pois,  $T(t)$  depende de  $t$ ), essa é a maneira que chamamos a técnica de resolução dessa EDO (equação diferencial ordinária).

Sendo assim, vemos que

$$\left(\frac{ik}{\hbar}t\right) = \frac{[k]}{[J.s]}[s], \quad (2.11)$$

então,

$$k = [J]. \quad (2.12)$$

Logo, a constante  $k$  trata-se da energia  $E$  do sistema . Portanto, a Eq. (2.5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(r)} \nabla^2 \psi(r) + V(r) = E. \quad (2.13)$$

Multiplicando-a por  $\psi(r)$ , obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.14)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (2.15)$$

Essa nova equação é a *equação de Schrödinger independente do tempo*. Suas soluções tem o papel de descrever as propriedades de um sistema e pode ser resolvida analiticamente apenas para alguns sistemas relativamente simples, como por exemplo, para o átomo de hidrogênio (Apêndice A). A quantidade  $E$ , representa os autovalores de energia do sistema, ou seja, é o valor da energia descrita pelo estado  $\psi(r)$ . Do lado direito da Eq. (2.15), o primeiro termo entre colchetes representa a energia cinética do sistema e o segundo, a energia potencial associada, como dito anteriormente.

Fazendo

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right], \quad (2.16)$$

podemos reescrever a Eq. (2.15) da seguinte forma:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.17)$$

onde,  $\hat{H}$  é denominado operador hamiltoniano<sup>3</sup> (ou apenas hamiltoniano) do sistema, podendo ser escrito em dois termos:

---

<sup>3</sup>O operador hamiltoniano engloba todas as interações que o sistema sofre, além de incluir o operador relacionado à energia cinética, conforme visto na Eq. (2.18). Para que o operador hamiltoniano esteja associado à energia total do sistema, é necessário que  $\hat{H}$  seja independente do tempo.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.18)$$

onde,  $\hat{T}$  representa o operador energia cinética do sistema e  $\hat{V}$  representa o operador energia potencial.

## 2.2 Sistemas Quântico de Muitos Corpos

Para abordar um sistema quântico de muitos corpos, observemos primeiro a Figura 2.1. Note que, temos um sistema molecular constituído por  $n$  elétrons e  $N$  núcleos. Veja também que, podemos reescrever a Eq. (2.17) para esse caso, como sendo

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.19)$$

onde  $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$  se refere às coordenadas eletrônicas e  $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  às coordenadas nucleares.

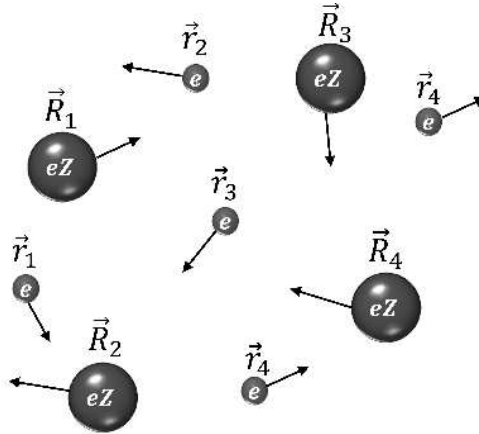


Figura 2.1: Sistema multieletrônico composto por elétrons de carga  $e$ , posicionados em  $\vec{r}$ ; e núcleos de carga  $eZ$ , posicionados em  $\vec{R}$ .

Para um sistema quântico multieletrônico, a Eq. (2.18) passa a ser

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.20)$$

No qual,  $\hat{T}_n$  representa a energia cinética dos núcleos atômicos;  $\hat{T}_e$  representa a energia cinética dos elétrons;  $\hat{V}_{nn}$  representa a energia potencial (de repulsão) entre os núcleos;  $\hat{V}_{ne}$  representa a energia potencial (de atração) entre núcleos e os elétrons; e  $\hat{V}_{ee}$  representa a energia potencial (de repulsão) entre os elétrons. Os seus respectivos resultados

levando em consideração a Figura 2.2 são:

$$\begin{aligned}
\hat{T}_n &= -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2, \\
\hat{T}_e &= -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \\
\hat{V}_{nn} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \\
\hat{V}_{ne} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \\
\hat{V}_{ee} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.
\end{aligned} \tag{2.21}$$

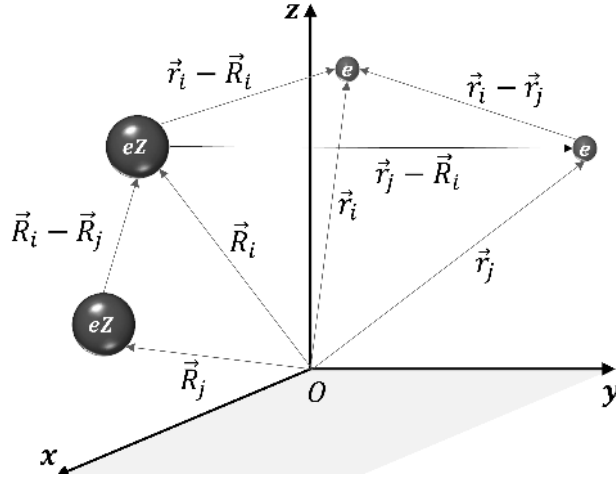


Figura 2.2: Representação esquemática das posições das partículas.

Substituindo os resultados encontrados em (2.21) na Eq. (2.20) obtemos o hamiltoniano para um tratamento de muitos corpos<sup>4</sup>, como mostra a próxima equação:

$$\begin{aligned}
\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) &= -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\
&\quad - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.
\end{aligned} \tag{2.22}$$

<sup>4</sup>Hamiltoniano molecular não-relativístico, com as coordenadas nucleares e eletrônicas descritas em relação a um sistema de coordenadas fixo no centro de massa molecular.



Sendo assim, analogamente a Eq. (2.19), teremos

$$\begin{aligned}
E\psi(\vec{r}, \vec{R}) = & \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right. \\
& \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}).
\end{aligned} \tag{2.23}$$

O hamiltoniano para um tratamento de muitos corpos, Eq. (2.22), não é viável de ser resolvida diretamente pela equação de Schrödinger. Existem alguns fatores que contribuem para isso, dentre estes podemos destacar primeiramente, o acoplamento entre o movimento eletrônico e nuclear. A partir de agora vamos dá ênfase à aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste basicamente em separar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos.

## 2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como visto anteriormente, não há soluções exatas da equação de Schrödinger para sistemas quânticos de muitos corpos. Fazendo um análise no quarto termo à direita da Eq. (2.23), ( $\hat{V}_{ne}$ ), vemos que ele é um dos motivos para que isso aconteça. Pois, não dá para separar as coordenadas eletrônicas das nucleares (ou seja, sua autofunção não pode ser escrito na forma  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \zeta(\vec{r})\xi(\vec{R})$ ). Para contornar esse problema, em 1927, Max Born e Robert Oppenheimer propuseram uma simplificação na qual se baseia no fato de que os elétrons são muito mais leves que o núcleo atômico, e assim, eles se movem com uma velocidade muito maior que a velocidade do núcleo, considerando um referencial inercial fixo (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Portanto, considerou-se que o núcleo estaria supostamente fixo. Assim, o termo da energia potencial de repulsão núcleo-núcleos, torna-se constante. Além disso, pode-se desprezar o termo da energia cinética dos núcleos. Tais considerações ficaram conhecidas como a *aproximação de Born-Oppenheimer*.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, é possível escrever uma função eletrônica  $\phi([\vec{r}], [\vec{R}])$ , que varia lentamente com os valores de  $\vec{R}$  (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Nesse caso, consideramos  $\vec{R}$  como sendo apenas um parâmetro de  $\vec{r}$ . Assim, para cada valor de  $\vec{R}$  teremos uma configuração correspondente para  $\phi([\vec{r}], [\vec{R}])$ . E agora,

é possível separar  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  da Eq. (2.23) em duas funções: uma que depende exclusivamente de  $\vec{R}$ ,  $\varphi([\vec{R}])$ , e outra que seja função de  $\vec{r}$ , mas que depende parametricamente de  $\vec{R}$ ,  $\phi([\vec{r}], [\vec{R}])$ , ou seja

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi([\vec{R}]) \phi([\vec{r}], [\vec{R}]) = \varphi \phi. \quad (2.24)$$

Substituindo a Eq. (2.24) na Eq.(2.23) obtemos

$$\begin{aligned} E \varphi \phi = & \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right. \\ & \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \varphi \phi. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Aplicando  $\varphi \phi$  a cada termo do lado direito, vemos que

$$\begin{aligned} E \varphi \phi = & \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi \phi - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \varphi \phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \varphi \phi \right. \\ & \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \varphi \phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi \phi \right]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Desenvolvendo o primeiro termo do lado direito, teremos

$$\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi \phi = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i} \cdot \nabla_{\vec{R}_i} (\varphi \phi) \quad (2.27)$$

$$= \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i} \cdot \left[ \nabla_{\vec{R}_i} (\varphi \phi) \right] \quad (2.28)$$

$$= \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i} \cdot \left[ \phi \nabla_{\vec{R}_i} \varphi + \varphi \nabla_{\vec{R}_i} \phi \right] \quad (2.29)$$

$$= \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \left[ \phi \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi + \varphi \nabla_{\vec{R}_i}^2 \phi + 2(\nabla_{\vec{R}_i} \phi \cdot \nabla_{\vec{R}_i} \varphi) \right]. \quad (2.30)$$

De acordo com a aproximação que estamos tratando,  $\nabla_{\vec{R}_i} \phi$  será muito pequeno (consequentemente,  $\nabla_{\vec{R}_i}^2 \phi$  também será) (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Desta forma os dois últimos termos da Eq.(2.30) podem ser considerados desprezíveis. Portanto, o primeiro termo da Eq.(2.26) será:

$$\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi \phi = \sum_i^N \frac{\phi \hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi. \quad (2.31)$$

Agora, desenvolvendo o segundo termo da direita da Eq. (2.26), teremos

$$\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \varphi \phi = \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \nabla_{\vec{r}_i} (\varphi \phi) \quad (2.32)$$

$$= \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \left[ \nabla_{\vec{r}_i} (\varphi \phi) \right] \quad (2.33)$$

$$= \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \left[ \phi \cdot 0 + \varphi \nabla_{\vec{r}_i} \phi \right] \quad (2.34)$$

$$= \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \varphi \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi + \nabla_{\vec{r}_i} \phi \cdot 0 \right] \quad (2.35)$$

$$= \sum_i^n \frac{\varphi \hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi. \quad (2.36)$$

Substituindo (2.31) e (2.36) na Eq. (2.26) obtemos

$$\begin{aligned} E \varphi \phi = & \left[ - \sum_i^N \frac{\phi \hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi - \sum_i^n \frac{\varphi \hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \varphi \phi \right. \\ & \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \varphi \phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \varphi \phi \right]. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dividindo a equação acima por  $\varphi \phi$ , teremos

$$\begin{aligned} E = & \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2\varphi M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2\phi m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right. \\ & \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Podemos separar a Eq. (2.38) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2\varphi M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi + E = & - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2\phi m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Como já foi dito inicialmente, as posições dos núcleos são fixas (ou seja, o termo relacionado às interações núcleo-núcleo é constante e elétrons-núcleo é uma função de  $\vec{r}$ , mas que depende parametricamente de  $\vec{R}$ ). Além disso, o membro da direita só depende de  $\phi$ , enquanto o da esquerda depende apenas de  $\varphi$ . Assim, ambos os lados devem ser iguais a uma constante. Por conveniência, adotaremos essa constante como sendo  $\varepsilon([\vec{R}])$ . Assim, da Eq. (2.39), encontramos duas novas equações diferenciais:

$$\varepsilon([\vec{R}]) = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2\varphi M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi + E \quad (2.40)$$

e

$$\begin{aligned} \varepsilon([\vec{R}]) = & - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2\phi m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Essas duas novas equações, mostram o desacoplamento da parte nuclear, Eq. (2.40), com a parte eletrônica, Eq. (2.41). Assim, reescrevendo a Eq. (2.40) teremos:

$$- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2\varphi M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \varphi + \varepsilon([\vec{R}]) = E. \quad (2.42)$$

Multiplicando ambos os lados por  $\varphi$  obtemos

$$\left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 + \varepsilon([\vec{R}]) \right] \varphi = E \varphi. \quad (2.43)$$

O termo que está entre colchetes representa o operador hamiltoniano nuclear ( $\hat{H}_N$ ). Assim, a equação de Schrödinger em termos nucleares será

$$\hat{H}_N \varphi = E \varphi. \quad (2.44)$$

As soluções encontradas com a equação (2.44) descrevem a vibração, rotação e translação de, por exemplo, uma molécula.

Multiplicando agora, a Eq. (2.41) por  $\phi$ , obtemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon([\vec{R}]) \phi = & \left[ - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right. \\ & \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi. \end{aligned} \quad (2.45)$$

O termo entre colchetes, representa o operador hamiltoniano eletrônico<sup>5</sup> ( $\hat{H}_E$ ). Note que, ele apresenta uma dependência explícita das coordenadas eletrônicas, e uma dependência paramétrica das coordenadas nucleares, conforme mostra a equação abaixo:

$$\hat{H}_E = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.46)$$

$$= - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.47)$$

Assim, podemos escrever a equação de Schrödinger em termos eletrônicos como segue:

$$\hat{H}_E \phi = E_E \phi. \quad (2.48)$$

Já a energia eletrônica<sup>6</sup>, apresenta apenas dependência paramétrica das coordenadas nucleares,  $E_E = \varepsilon([\vec{R}])$ . Entretanto, a energia total deve incluir também a repulsão eletrostática entre os núcleos (que é constante), ou seja,

$$E_{total} = E_E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.49)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer, também mostra que os núcleos se movem sob a ação de um campo médio produzido pelos elétrons do sistema. Sendo assim, o hamiltoniano nuclear ( $\hat{H}_N$ ) que descreve o movimento dos núcleos no campo desses elétrons será

---

<sup>5</sup>Vale lembrar que, como nessa aproximação os núcleos são considerados fixos, as repulsões eletrostáticas entre eles podem ser consideradas constantes. Logo, esse termo (ou qualquer outra constante adicionada ao operador acima) não exerce nenhum efeito significativo na autofunção correspondente.

<sup>6</sup>Do ponto de vista eletrônico, a energia do sistema, é o valor esperado do hamiltoniano eletrônico.

$$\hat{H}_N = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 + \langle \hat{H}_E \rangle + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.50)$$

Logo,

$$\hat{H}_N = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 + E_E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.51)$$

$$= - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 + E_{total}([\vec{R}]). \quad (2.52)$$

Entretanto, podemos concluir que, na aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda total de um sistema composto por muitos corpos é o produto entre a função de onda eletrônica e a função de onda nuclear, como mostra a Eq. (2.24). A função de onda eletrônica depende parametricamente da nuclear e é uma autofunção do hamiltoniano eletrônico, Eq. (2.47). Além disso, a energia dos elétrons e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo definem um potencial efetivo que determina o movimento nuclear, Eq. (2.51). Eles vão, portanto, variar de um estado eletrônico para outro.

Embora essa aproximação seja bastante útil para tratamento de muitos corpos, existem situações que podem invalidar tal aproximação. Isso decorre, entre outros motivos, pelo fato de o hamiltoniano (2.47) ser do tipo *spin* livre, ou seja, omitir informações sobre as interações *spin*-órbita, órbita-órbita e *spin-spin*. Nosso objetivo agora, passa a ser encontrar soluções para a equação eletrônica, Eq. (2.48), levando em conta a dependência do spin (*up* ou *down*) na função de onda eletrônica.

## 2.4 Método de Hartree-Fock

Mesmo considerando as simplificações da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger continua sendo extremamente complicada de ser resolvida para alguns sistemas, como por exemplo, para sistemas multieletrônicos, devido principalmente à presença do termo de interação elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}$ .

Em 1928, D. R. Hartree propôs uma solução mais satisfatória para este problema, usando o conceito de orbitais moleculares, no qual é uma aproximação mais simples, em que a função de onda total é aproximada por um produto de orbitais mole-

culares ortonormais (HARTREE, 1928). Essa aproximação assume que cada elétron do sistema molecular se move independentemente dentro de um orbital próprio e está sujeito a um campo médio gerado por outros elétrons. Para simplificar, o que Hartree fez foi representar uma função de onda de  $N$  elétrons como sendo o produto de  $N$  funções de ondas de apenas um elétron<sup>7</sup>. Esse procedimento ficou conhecido como *aproximação de Hartree* e tal produto como *produto de Hartree* sendo apresentado abaixo:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \quad (2.53)$$

$$= \prod_i^N \chi_i(\vec{x}_i), \quad (2.54)$$

onde  $\chi_i(\vec{x}_i)$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ) são funções ortonormais das coordenadas espaciais e spin de um único elétron, chamados *spin-orbitais moleculares*, e são compostas pela parte espacial  $\phi_i(\vec{r}_i)$  e uma função de *spin*  $\alpha(s)$  ou  $\beta(s)$  que representam *spin up* ou *down*, respectivamente, tal que

$$\chi_i(\vec{x}_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\alpha(s) \quad \text{ou} \quad \chi_i(\vec{x}_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\beta(s). \quad (2.55)$$

Nesta notação,  $\vec{x}$  representa coletivamente as coordenadas espaciais e spinorais do elétron. Vale lembrar que, os elétrons pertencem ao grupo dos férmions, ou seja, possuem *spin* semi-inteiro. Assim, conforme os postulados da Mecânica Quântica, a função  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  deve ser antissimétrica com relação à troca de coordenadas de dois elétrons, ou seja,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.56)$$

Essa propriedade é conhecida como *o princípio da exclusão de Pauli*<sup>8</sup>(PAULI, 1926).

Em 1930, V. A. Fock constatou que a função de onda de Hartree, não satisfaz o princípio da antissimetria da função de onda (FOCK, 1930). Em seguida, ele mostrou

<sup>7</sup>É importante ressaltar que, as  $N$  funções de ondas são tratadas separadamente, através da equação de Schrödinger, considerando ainda que, cada elétron estaria sob um campo médio sofrendo efeito dos demais ( $N - 1$ ) elétrons.

<sup>8</sup>Wolfgang Ernst Pauli (1900 - 1958), físico austríaco, ficou conhecido por seu trabalho na teoria do spin do elétron. Em 1925, ele afirmou que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Tal observação foi intitulada *o princípio de exclusão de Pauli*. A rigor, a função de onda total de um sistema composto por dois férmions idênticos deve ser antissimétrica, com respeito a permutação de duas partículas.

que o produto de Hartree pode se transformar em uma função antissimétrica através do uso do determinante de Slater,  $\Phi_S$ . No caso de sistemas moleculares, ele é definido como:

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.57)$$

As funções  $\chi_i(\vec{r}_i)$ , ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ), presentes no determinante de Slater são ortonormais e representam os spin-orbitais conforme visto na Eq.(2.53). O termo  $(N!)^{\frac{1}{2}}$  corresponde a um fator de normalização. Note que, se dois elétrons ocupam o mesmo spin orbital, isso significa que teremos duas linhas idênticas na Eq. (2.57), no entanto, a função se anula de acordo com o princípio de Pauli (PAULI, 1926). Veja ainda que, podemos escrever o determinante (2.57) de forma mais compacta:

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \chi_1(\vec{x}_1) \ \chi_2(\vec{x}_2) \ \dots \ \chi_N(\vec{x}_N) \}. \quad (2.58)$$

Já definimos como será a função de onda  $\chi_i(\vec{x}_i)$ , Eq. (2.55), tendo uma parte orbital e uma parte referente ao spin do elétron, o próximo passo é encontrar um conjunto de funções, Eq. (2.58), que forneçam a menor energia possível, ou seja, o determinante de Slater mais apropriado.

De maneira geral, o cálculo da energia  $E$  de uma função de onda  $\psi$  é dado pelo produto do valor esperado do operador hamiltoniano  $\hat{H}$  com a norma dessa função, ou seja,

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (2.59)$$

No entanto, segundo um dos teoremas do princípio variacional (Apêndice B), a energia obtida com uma função arbitrária é sempre maior ou igual que a energia  $E_0$  obtida com uma função exata  $\psi_0$  do hamiltoniano. Assim,

$$E \geq E_0 = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}. \quad (2.60)$$



A partir da minimização da energia  $E$ , determinamos as funções  $\chi_i(\vec{r}_i)$  do estado fundamental. O hamiltoniano eletrônico, Eq. (2.47), pode ser separado como a soma de operadores de um,  $\hat{h}(\chi_i) = \hat{h}[\chi_i(\vec{x}_1)]$ , e dois elétrons,  $\hat{g}(\chi_i, \chi_j) = \hat{g}[\chi_i(\vec{x}_1), \chi_j(\vec{x}_2)]$ , sendo escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_E = \sum_i^n \hat{h}(\chi_i) + \sum_j^n \sum_i^n \hat{g}(\chi_i, \chi_j) \quad (2.61)$$

onde

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.62)$$

e

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.63)$$

Dessa forma,  $\hat{h}(\chi_i)$  atua apenas sobre uma função orbital, enquanto  $\hat{g}(\chi_i, \chi_j)$  atua sobre duas funções orbitais, sendo portanto, uma combinação de operadores dependentes das coordenadas de dois elétrons, conseqüentemente, um operador de duas partículas. Logo, a energia  $E$  no estado fundamental será

$$E = \langle \Phi_S | \hat{H}_E | \Phi_S \rangle \quad (2.64)$$

$$= \sum_i^n \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (2.65)$$

$$= \sum_i^n \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n \underbrace{\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle}_{J_{ij}} - \underbrace{\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle}_{K_{ij}} \quad (2.66)$$

$$= \sum_i^n h_i + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.67)$$

Na Passagem da Eq. (2.64) para (2.66) os segundos termos da direita estão de acordo com (SZABO; OSTLUND, 1996). O termo  $h_i$  representa a contribuição do movimento relativo e interação elétron-núcleo,  $J_{ij}$  representa a integral de coulomb e

$K_{ij}$  a integral de troca:

$$h_i = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1, \quad (2.68)$$

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2) d(\vec{x}_1) d(\vec{x}_2) \\ &= \int \int |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d(\vec{x}_1) d(\vec{x}_2), \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$K_{ij} = \int \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_1) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_1) d(\vec{x}_1) d(\vec{x}_2). \quad (2.70)$$

Assim, a energia,  $E$ , da Eq. (2.67) representa um funcional dos orbitais moleculares, ou seja,

$$E = E[\{\chi_i\}]. \quad (2.71)$$

Aplicamos então o princípio variacional, de modo que, os orbitais moleculares minimizem a energia eletrônica. É importante também que seja mantida a restrição de os orbitais moleculares serem ortonormais<sup>9</sup>. Daí, fazendo-se o uso dos multiplicadores indeterminados de Lagrange  $\varepsilon_i$ , obtemos uma nova equação, conhecida como *equação canônica de Hartree-Fock*:

$$\hat{F} \chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_1). \quad (2.72)$$

Fisicamente,  $\varepsilon_i$  representa a energia orbital e o termo  $\hat{F}$  é chamado operador de Fock, definido da seguinte forma:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^n \left( \hat{J}_j - \hat{K}_j \right). \quad (2.73)$$

---

<sup>9</sup>As funções de onda  $\chi_i$  e  $\chi_j$  constituem uma base ortonormada. Isto é,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \begin{array}{ll} i = j & \Rightarrow \delta_{ij} = 1 \\ i \neq j & \Rightarrow \delta_{ij} = 0 \end{array}$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker.

Em que,  $\hat{h}$  é o hamiltoniano de um elétron no campo produzido pelos núcleos e é dado por:

$$\hat{h} \chi_i(\vec{x}_1) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_i(\vec{x}_1). \quad (2.74)$$

O termo  $\hat{J}_j$  é o operador de Coulomb e representa o potencial que o elétron na posição  $\vec{x}_1$  experimenta devido a distribuição média de carga dos outros elétrons no spin orbital  $\chi_j$ . Como a operação de  $\hat{J}_j$  no spin orbital  $\chi_j(\vec{x}_2)$  depende somente de valor de  $\chi_i$  na posição ( $\vec{x}_1$ ), dizemos então que ele é um potencial local, podendo ser escrito como segue:

$$\hat{J}_j \chi_i(\vec{x}_1) = \left\{ \int |\chi_i(\vec{x}_2)|^2 \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] d(\vec{x}_2) \right\} \chi_i(\vec{x}_1). \quad (2.75)$$

Enfim,  $\hat{K}_j$  representa o operador de troca, e tem uma interpretação não clássica, permitindo uma troca de variável, quando opera em um spin-orbital. Assim, o resultado da operação de  $\hat{K}_j$  sobre  $\chi_i(\vec{x}_1)$  depende dos valores de  $\chi_i$  em todo o espaço. Portanto, dizemos que este é um potencial não local, sendo definido através da seguinte expressão:

$$\hat{K}_j \chi_i(\vec{x}_1) = \left\{ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_i(\vec{x}_2) d(\vec{x}_2) \right\} \chi_i(\vec{x}_1). \quad (2.76)$$

A Eq. (2.72) consiste basicamente de um conjunto de equações para cada elétron movendo-se simultaneamente no campo dos núcleos e no campo médio produzido pelos demais elétrons.

Para cálculos de sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, essa equação pode ser resolvida numericamente. No entanto, para sistemas com elevado número de elétrons esse procedimento nem sempre terá soluções. Esse problema foi resolvido por Roothaan e difundido para aplicações em cálculos de propriedades eletrônicas de sistemas multieletrônicos.

## 2.5 Método de Hartree-Fock-Roothaan

Em 1951, Clemens C. J. Roothaan sugeriu que funções dos orbitais moleculares,  $\phi_i(\vec{r})$ , poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos. Esse método ficou conhecido como *combinação linear de orbitais atômicos* (linear combination of atomic orbitals - LCAO). Assim, os orbitais moleculares poderiam ser expandidos em termos de um conjunto finito de funções base  $\varphi_\mu(\vec{r})$  conhecidas (ROOTHAAN, 1951), podendo ser escrito na forma

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu}^k C_{i\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \quad (2.77)$$

onde  $C_{i\mu}$  são os coeficientes de expansão a serem determinados e  $k$  é o número de funções de base,  $\varphi_{\mu}(\vec{r})$ , do conjunto.

Agora vamos escrever a Eq. (2.72) usando essa nova função dos orbitais moleculares, Eq. (2.77). Então, vemos que

$$\hat{F} \sum_{\mu}^k C_{i\mu} \varphi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^k C_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad (2.78)$$

$$\int \varphi_{\eta}^* \hat{F} \sum_{\mu}^k C_{i\mu} \varphi_{\mu} d\tau = \varepsilon_i \int \varphi_{\eta}^* \sum_{\mu}^k C_{i\mu} \varphi_{\mu} d\tau \quad (2.79)$$

$$\sum_{\mu}^k C_{i\mu} \underbrace{\int \varphi_{\eta}^* \hat{F} \varphi_{\mu} d\tau}_{F_{\eta\mu}} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^k C_{i\mu} \underbrace{\int \varphi_{\eta}^* \varphi_{\mu} d\tau}_{S_{\eta\mu}} \quad (2.80)$$

$$\sum_{\mu}^k C_{i\mu} F_{\eta\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^k C_{i\mu} S_{\eta\mu} \quad (2.81)$$

$$\sum_{\mu}^k (F_{\eta\mu} - \varepsilon_i S_{\eta\mu}) C_{i\mu} = 0. \quad (2.82)$$

O termo  $F_{\eta\mu}$  representa a matriz de Fock, na qual apresenta os efeitos médios do potencial de todos os elétrons em cada orbital. O termo  $S_{\eta\mu}$  é a matriz de superposição (ou matriz overlap), indicando o recobrimento entre orbitais. A Eq. (2.82) é conhecida

como *equação de Hartree-Fock-Roothaan*<sup>10</sup>. Note que, podemos escrever a Eq. (2.81) de forma mais compacta como forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.83)$$

onde  $\mathbf{C}$  é uma matriz quadrada  $m$  cujos elementos são os coeficientes de expansão  $C_{i\mu}$  e  $\varepsilon$  é a matriz diagonal cujos elementos são as energias orbitais  $\varepsilon_i$ . Para um caso não trivial ( $C_{i\mu} = 0$ ) teremos:

$$\det |F_{\eta\mu} - \varepsilon_i S_{\eta\mu}| = 0 \quad (2.84)$$

Essa equação fornece as energias orbitais  $\varepsilon_i$ .

A Eq. (2.83) é resolvida numericamente de forma iterativa por meio do método de campo autoconsistente (self-consistent field - SCF). Mas esse método cria problemas a nível computacional, visto que o número de determinantes aumenta rapidamente, conforme o Apêndice D.

## 2.6 O método SCF

O método SCF é iniciado com a atribuição de um valor arbitrário para os orbitais moleculares ocupados, que tem a função de calcular o operador de Fock. Daí, os elementos matriciais são calculados e a Eq. (2.83) é resolvida fornecendo um conjunto inicial de energias orbitais  $\varepsilon_i$ . Estas energias são usadas para obter um novo grupo de coeficientes  $C_{i\mu}$ , que fornecem um grupo mais otimizado de orbitais moleculares, que por sua vez fornecem um valor mais preciso do operador de Fock. Os elementos matriciais são calculados novamente e a Eq. (2.83) é resolvida mais uma vez fornecendo um conjunto melhorado de energias orbitais  $\varepsilon_i$ , e esse procedimento se repete até a variação nos coeficientes dos orbitais moleculares e energia de um ciclo para outro seja desprezível, levando em conta a precisão desejada para o cálculo. O ciclo SCF pode ser ilustrado conforme a Figura 2.3.

---

<sup>10</sup>A equação (2.82) na forma matricial apresenta características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias orbitais. Representação matricial desse tipo é denominada de *Equação Secular*.

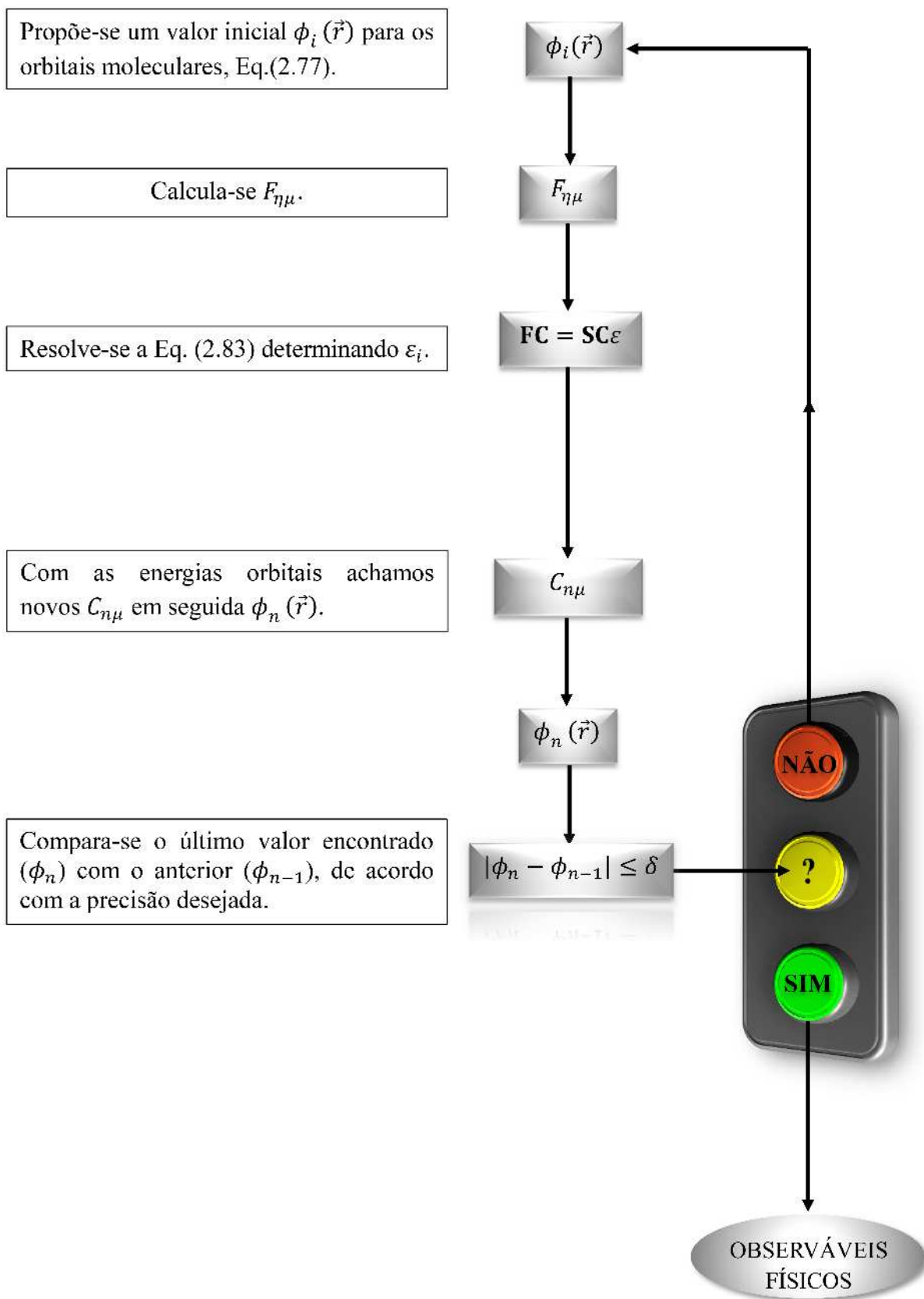


Figura 2.3: Algoritmo para as  $n$ -ésimas interações no procedimento autoconsistente para resolver as equações de Hartree-Fock-Roothaan.

# Capítulo 3

## Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma das mais conceituadas em cálculos de primeiros princípios para a descrição e entendimento das propriedades dos materiais em seu estado fundamental.

O embasamento inicial dessa teoria foi proposto em 1928 por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi, os quais estudaram em seus trabalhos um gás de elétrons interagentes. Mas somente a partir de 1964 que essa teoria começou a ser construída baseada em dois teoremas fundamentais propostos por de Pierre Hohenberg e Walter Kohn, feito que rendeu-lhes o prêmio Nobel de Química de 1998 (KOHN, 1999), e pelo desenvolvimento de um conjunto equações deduzidas por Walter Kohn e Lu J. Sham.

### 3.1 O Modelo de Thomas-Fermi

O modelo de Thomas-Fermi é um dos mais antigos na área de estrutura eletrônica. Os primeiros trabalhos foram publicados independentemente por Thomas em 1927 (THOMAS, 1927) e Fermi em 1928 (FERMI, 1928), originando a formulação que ficou conhecida como *o modelo de Thomas-Fermi*. Esse modelo se trata de um método baseado em considerações estatísticas para o estado fundamental de átomos de muitos elétrons. Aqui, os muitos elétrons são tratados como um gás de Fermi no estado fundamental, confinados espacialmente por um potencial efetivo,  $V_{ef}(\vec{r})$ , tal que

$$\begin{aligned} V_{ef}(\vec{r}) &\rightarrow 0 & \text{se } \vec{r} &\rightarrow \infty, \\ V_{ef}(\vec{r}) &\rightarrow V_Z & \text{se } \vec{r} &\rightarrow 0, \end{aligned} \tag{3.1}$$

onde  $V_Z$  representa o potencial de carga nuclear.

O principal objetivo do modelo de Thomas-Fermi é providenciar uma forma de

calcular o potencial efetivo,  $V_{ef}(\vec{r})$ , e a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , usando o fato de a energia total ser expresso como

$$E = E_F + V_{ef}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

onde  $E_F$  corresponde à energia do gás de Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3}, \quad (3.3)$$

e o potencial efetivo, em unidades atômicas, é dado pela soma do potencial externo nuclear,  $V_{ext}(\vec{r})$ , e do potencial de Hartree:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (3.4)$$

Substituindo a Eq. (3.3) na Eq. (3.2) obtemos  $\rho(\vec{r})$  para  $E > V_{ef}$ :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3} + V_{ef}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

$$E - V_{ef}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (3.6)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} [E - V_{ef}(\vec{r})] = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E - V_{ef}(\vec{r})]^{3/2}. \quad (3.8)$$

Note que, para  $E = V_{ef}$  teremos  $\rho(\vec{r}) \rightarrow 0$ .

O modelo de Thomas-Fermi não prevê ligações químicas e as moléculas são instáveis, visto que essa teoria é exata apenas no limite de carga nuclear infinita. Isso quer dizer que, Thomas e Fermi negligenciaram a troca e correlação entre os elétrons não interagentes. No entanto, esse modelo foi incrementado por Paul Dirac<sup>1</sup> com a

---

<sup>1</sup>Paul Adrien Maurice Dirac (1902 - 1984), físico teórico britânico. Fez contribuições fundamentais para o desenvolvimento da Mecânica Quântica e Eletrodinâmica Quântica. Formulou a equação que leva seu nome, a *Equação de Dirac*, e descreve o comportamento de férmions e que o levou à previsão da existência da antimatéria. Além disso, desenvolveu uma versão da Mecânica Quântica incorporando a “Mecânica Matricial” de Werner Heisenberg com a “Mecânica Ondulatória” de Erwin Schrödinger num único formalismo matemático.



adição de um funcional local para os efeitos de troca para um gás de elétrons, dando origem ao funcional  $E_{TFD}[\rho]$ , conhecido como *o funcional de Thoma-Fermi-Dirac*, dado por

$$\begin{aligned}
 E_{TFD}[\rho] = C_F \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d^3r &+ \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r \\
 &+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - C_X \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d^3r,
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

em que  $C_F$  é a constante de Fermi e  $C_X$  é uma constante conhecida como funcional de Dirac. Essas constantes assumem os seguintes valores:

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad e \quad C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \tag{3.10}$$

Na Eq. (3.9) os quatro termos da direita correspondem respectivamente à aproximação local para energia cinética, à contribuição do potencial externo, à energia de Hartree e ao funcional local para os efeitos de troca (obtido por Dirac).

O modelo de Thomas-Fermi teve inúmeras correções e aproximações, dando origem a outros modelos e teorias correlacionados. Uma das teorias mais conhecidas é a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT), estabelecida a partir de dois trabalhos: de Pierre Hohenberg juntamente com Walter Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e de Walter Kohn juntamente com Lu J. Sham (KOHN; SHAM, 1965).

## 3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Embora a origem da DFT monta-se aos trabalhos de Thomas, Fermi e Dirac, essa teoria só ganhou grande impulso após a publicação de dois teoremas, onde afirmavam que, através do cálculo do funcional da densidade para um sistema de elétrons no estado fundamental interagindo com um potencial externo seria possível encontrar a energia deste estado. Tais teoremas foram propostos em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e serão apresentados a seguir:

**Teorema 1:** *O potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ , sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ .*

**Prova:** Para provar esse teorema, supomos inicialmente dois potenciais externos,  $v_{ext}(\vec{r})$  e  $v'_{ext}(\vec{r})$ , que diferem por uma constante, mas dependem de uma mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . Considerando-se um Hamiltoniano  $\hat{H}$  atuando numa função de onda  $\psi(\vec{r})$  no estado fundamental de um sistema, contendo o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ , obtemos, a partir da equação de Schrödinger, que

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.11)$$

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3.12)$$

em que  $\hat{T}$  é o operador energia cinética do sistema,  $\hat{V}_{ee}$  é o operador energia de interação entre os elétrons e  $\hat{V}$  é o operador energia potencial associada a  $v_{ext}(\vec{r})$ , dada por:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) = \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3(\vec{r}). \quad (3.13)$$

Analogamente a Eq. (3.12), o potencial  $v'_{ext}(\vec{r})$  origina um Hamiltoniano  $\hat{H}'$ , o qual dará origem a outra função de onda  $\psi'$ . Assim,

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'\right)|\psi'\rangle = E|\psi'\rangle, \quad (3.14)$$

onde  $v'_{ext}(\vec{r})$  relaciona-se com  $\hat{V}'$  de acordo com a Eq. (3.13).

Agora, admitindo por hipótese que  $\rho(\vec{r})$  seja igual para ambos potenciais, então, temos que:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (3.15)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle. \quad (3.16)$$

De acordo com a Eq. (3.12) as Eqs. (3.15) e (3.16) podem ser reescritas como seguem:

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi' \rangle \quad (3.17)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}' | \psi \rangle. \quad (3.18)$$

Agora, veja que

$$\langle \psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle - \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle \quad (3.19)$$

$$= \langle \psi' | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V} | \psi' \rangle - \langle \psi' | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ee}' | \psi' \rangle \quad (3.20)$$

$$= \langle \psi' | \widehat{V} - \widehat{V}' | \psi' \rangle. \quad (3.21)$$

Usando a relação acima, Eq. (3.21), podemos rescrever a Eq. (3.19) da seguinte forma:

$$\langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi' \rangle \quad (3.22)$$

$$= \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \widehat{V} - \widehat{V}' | \psi' \rangle. \quad (3.23)$$

Assim, de acordo com a Eq. (3.15) obtemos:

$$\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi' \rangle \quad (3.24)$$

$$E < E' + \langle \psi' | \widehat{V} - \widehat{V}' | \psi' \rangle \quad (3.25)$$

$$< E' + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (3.26)$$

Note agora que,

$$\langle \psi | \widehat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle - \langle \psi | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi \rangle \quad (3.27)$$

Assim, de acordo com a Eq. (3.16) obtemos:

$$\langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle - \langle \psi | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi \rangle \quad (3.28)$$

$$E' < E - \langle \psi | \widehat{V} - \widehat{V}' | \psi \rangle \quad (3.29)$$

$$< E - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (3.30)$$

Somando as Eqs. (3.26) e (3.30) encontramos:

$$E + E' < E' + E. \quad (3.31)$$

Dessa desigualdade errônea, Eq. (3.31), concluímos que, se a densidade  $\rho(\vec{r})$  é única para  $v_{ext}(\vec{r})$  e  $v'_{ext}(\vec{r})$ , então esses potenciais devem ser necessariamente iguais, consequentemente,  $\widehat{V} = \widehat{V}'$ . Assim, pela Eq. (3.21),  $\widehat{H} = \widehat{H}'$ , o que nos leva à afirmar que  $\psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r})$ . Logo, se duas funções de ondas no estado fundamental dão origem a uma mesma densidade eletrônica, obrigatoriamente as duas funções de onda serão iguais. Portanto, definido a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental de um sistema, o Hamiltoniano fica unicamente determinado e com isso todas suas as informações e propriedades, pois,  $\rho(\vec{r})$  contém as mesmas informações que a função de onda  $\psi(\vec{r})$  do estado em questão, por exemplo, o número de elétrons  $N$  (dado por  $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ ) a energia cinética  $T[\rho]$ , energia de interação entre os elétrons  $V_{ee}[\rho]$  e a energia potencial externa  $V[\rho]$  (HOHENBERG; KOHN, 1964). De fato,

$$E |\psi\rangle = \widehat{H} |\psi\rangle \quad (3.32)$$

$$\langle \psi | E |\psi\rangle = \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V} |\psi\rangle \quad (3.33)$$

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + V[\rho] \quad (3.34)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V[\rho]. \quad (3.35)$$

Na Eq. (3.35), o termo  $E[\rho]$  é energia total do sistema ou *funcional da densidade de carga* e o termo  $F_{HK}[\rho]$  é o *funcional de Hohenberg-Kohn*, ou *funcional universal*, responsável por gerar a energia do estado fundamental do sistema.

No **teorema 1** vimos que, a densidade eletrônica do estado fundamental é suficiente para obter as propriedades de interesse de um sistema. Porém, é necessário estarmos convictos que essa densidade é de fato a densidade eletrônica do estado fundamental que estamos procurando. No entanto, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn baseia-se no princípio variacional e postula que,  $F_{HK}[\rho]$  gere a menor energia se, e somente se, a densidade em questão for a densidade eletrônica do estado fundamental.

**Teorema 2:** *O valor mínimo do funcional da energia é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.*

**Prova:** Seja  $\rho(\vec{r})$  a densidade eletrônica proveniente de uma função de onda do estado fundamental  $\psi(\vec{r})$  e  $\rho'(\vec{r})$  a densidade eletrônica gerada por uma função de onda do estado  $\psi'(\vec{r})$ , então, estabelece-se que

$$\begin{aligned} \rho'(\vec{r}) \neq \rho(\vec{r}) &\Rightarrow \psi'(\vec{r}) \neq \psi(\vec{r}) &\rightarrow E' > E \\ \rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) &\Rightarrow \psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) &\rightarrow E' = E. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Usando o princípio variacional no fato que  $E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ , obtemos:

$$E[\psi] \leq E[\psi'] \quad (3.37)$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (3.38)$$

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi' \rangle \quad (3.39)$$

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle \quad (3.40)$$

$$F_{HK}[\rho] + V[\rho] \leq F_{HK}[\rho'] + V[\rho'] \quad (3.41)$$

$$E[\rho] \leq E[\rho'] \quad (3.42)$$

Portanto, a minimização da energia em relação a densidade eletrônica mostra que esta energia convergida será a energia do estado fundamental. Assim, a reformulação da teoria de muitos corpos proposta por Hohenberg e Kohn sugere a ideia dos funcionais da densidade eletrônica, mas esta ainda não fornece uma maneira de escrever os operadores como uma função da densidade eletrônica. Esse problema foi resolvido por Kohn e Sham em 1965 (KOHNSHAM, 1965), ao proporem um esquema para obtenção dos operadores em função da densidade eletrônica, que ficaram conhecidas como as equações de Kohn-Sham.

### 3.3 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, W. Kohn e seu aluno doutorando, Lu J. Sham, desenvolveram as equações que obtêm a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema, que ficaram conhecidas como *as equações de Kohn-Sham*.

Para encontrar as equações de Kohn-Sham, fez-se necessário que a energia cinética  $T[\rho]$  fosse dividida em duas partes:  $T_s[\rho]$  (que representa a energia cinética de partículas não interagentes) e  $U_c[\rho]$  (que representa a correlação eletrônica). Além disso, a energia potencial de interação elétron-elétron,  $V_{ee}[\rho]$ , foi escrita como a soma dos termos  $V_H[\rho]$  (que representa a interação coulombiana entre os elétrons e que chamamos de *energia de Hartree*) e  $V_x[\rho]$  (que representa a interação de troca, comumente chamado de *exchange*). Assim, a Eq. (3.35) pode ser reescrita como segue:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V[\rho] \quad (3.43)$$

$$= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho] \quad (3.44)$$

$$= \underbrace{T_s[\rho] + U_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{V_{ee}[\rho]} + V[\rho] \quad (3.45)$$

$$= T_s[\rho] + V_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.46)$$

O termo  $E_{xc}[\rho]$  da Eq. (3.46), é a energia de troca e correlação, dada por:

$$E_{xc}[\rho] = U_c[\rho] + V_x[\rho]. \quad (3.47)$$

De acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn, podemos achar a energia total do estado fundamental através da minimização da energia  $E[\rho]$ , Eq. (3.46), em relação a densidade eletrônica, levando em conta o vínculo da ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes:

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})d^3\vec{r} = \delta_{ij} \quad (3.48)$$

Assim, fazendo-se uso dos multiplicadores de lagrange,  $\varepsilon_i$ , obtemos:

$$\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (3.49)$$

Considerando o auto-estado  $\phi(\vec{r})$ , podemos minimizar  $\mathcal{L}$ . Assim,

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = 0. \quad (3.50)$$

Logo, pela Eq. (3.49) teremos:

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} - \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = 0. \quad (3.51)$$

Então, podemos reescrever essa equação da seguinte forma

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right]. \quad (3.52)$$

Usando a Eq. (3.46) teremos:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right]. \quad (3.53)$$

Considerando que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e a energia cinética  $T_s[\rho]$  são dadas respectivamente por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (3.54)$$

e

$$T_s[\rho] = \sum_i^n \int \phi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (3.55)$$

Entretanto, tem-se que

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_i^n \int \phi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (3.56)$$

e

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.57)$$

Assim, a Eq. (3.53) pode ser reescrita como segue:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_i^n \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \right] = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}).$$

Logo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.58)$$

Os termos da esquerda da Eq. (3.58) são:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) = t_s(\vec{r}) \quad (\text{energia cinética}), \quad (3.59)$$



$$\frac{\delta V_H [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = v_H(\vec{r}) \quad (\text{energia de Hartree}), \quad (3.60)$$

$$\frac{\delta V [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{potencial externo}), \quad (3.61)$$

$$\frac{\delta E_{xc} [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{potencial de troca e correla\~{c}o}). \quad (3.62)$$

A soma dos termos (3.60), (3.61) e (3.62) fornecem o potencial efetivo, conhecido como *potencial de Kohn-Sham*, dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (3.63)$$

Assim, a Eq. (3.58) pode ser reescrita como segue:

$$\begin{aligned} t_s(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + [v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})] \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ t_s(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + v_{ef}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ [t_s(\vec{r}) + v_{ef}(\vec{r})] \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.64)$$

Onde

$$v_{ef}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc} [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.65)$$

em que, analogamente com a Eq. (3.54),

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.66)$$

As Eqs. (3.64), (3.65) e (3.66), recebem o nome de *equações de Kohn-Sham*. Além disso, os termos  $\phi_i(\vec{r})$  e  $\varepsilon_i$  são rotulados respectivamente como os orbitais e os autovalores de Kohn-Sham. No sentido de trabalhar com partículas não interagentes sujeitas a um potencial efetivo, a Eq. (3.64) é análoga à equação de Hartree-Fock, Eq. (2.72). A diferença é que, em quanto a Eq. (3.64) foi obtida por meio da minimização da energia em relação à densidade, a Eq. (2.72) foi obtida via minimização da função de onda orbital (Apêndice C). Além disso, na formulação de Hartree-Fock inexistente a contribuição de correlação.

Com as Equações de Kohn-Sham, torna-se possível obter a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes pela densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons não interagentes submetidos a um potencial efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$ . No entanto, a Eq. (3.64) não pode ser resolvida sem conhecimento prévio da função  $\phi_i(\vec{r})$ , pois, para construir  $v_{ef}(\vec{r})$  é preciso conhecer  $\rho(\vec{r})$  que depende de  $\phi_i(\vec{r})$ . Nesse sentido, as equações de Kohn-Sham são resolvidas de maneira auto-consistente, conforme a Figura 3.1.

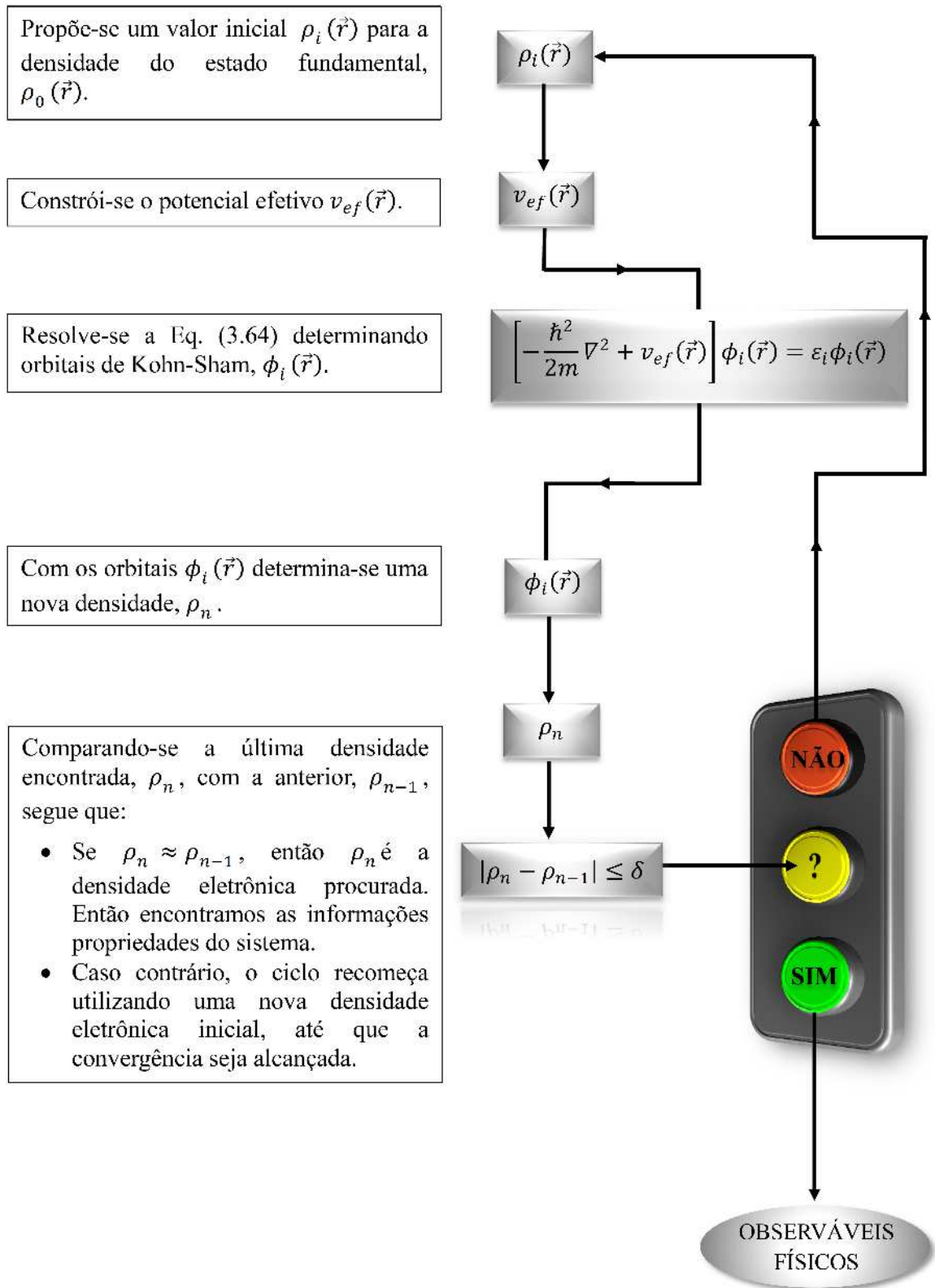


Figura 3.1: Algoritmo para as  $n$ -ésimas interações no procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham.

## 3.4 O Potencial de Troca e Correlação

Já encontramos as equações de Kohn-Sham para a formulação da teoria do funcional da densidade. Pela Eq. (3.64) é evidente que a energia total do sistema é composta pela energia cinética  $t_s(\vec{r})$ , pela energia de Hartree  $v_H(\vec{r})$ , pelo potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  e pelo potencial de troca-correlação  $v_{xc}(\vec{r})$ . Essa decomposição é um formalismo exato, mas as expressões exatas para as interações de troca e correlação de muitos corpos ainda são desconhecidas. Ou seja, a DFT é, em princípio, coerente, mas quando aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser usadas para o potencial de troca-correlação, uma vez que esse não é conhecido, apesar de sabermos que se trata simplesmente de um funcional da densidade eletrônica.

O potencial de troca-correlação pode ser obtido por meio de aproximações. As duas aproximações mais conhecidas são: *aproximação da densidade local* (Local Density Approximation – LDA) e *aproximação de gradiente generalizado* (Generalized Gradient Approximation – GGA).

Na aproximação LDA, o funcional da energia de troca e correlação depende puramente da densidade eletrônica local. Assim, ela é exata quando o sistema possuir densidade eletrônica uniforme. Portanto, espera-se que ela descreva bem os sistemas em que a densidade eletrônica varie lentamente com a posição.

A aproximação GGA é um aperfeiçoamento da LDA. Nessa aproximação o funcional da energia de troca e correlação de cada célula não depende só da densidade eletrônica local, mas também do gradiente da densidade eletrônica das células vizinhas. Além disso, essa aproximação pode ser de dois tipos: semi-empíricas e não-empíricas (ou *ab initio*), que satisfazem a vínculos teóricos (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1997).

Por meio de muitos resultados obtidos com a LDA e a GGA podem-se tirar algumas comparações (PERDEW et al., 1992), (FARIAS; LALIC, 2008):

- LDA:
  1. A energia total de superfícies metálicas é menor que a experimental;
  2. a energia de troca é subestimada entre 15% a 20% e a de correlação pode ser superestimada em até 100%;
  3. quase todos íons negativos leves mostram-se instáveis;

4. nos óxidos de metais de transição os gaps de energia são da ordem de 100% menores em relação aos resultados experimentais.

- GGA:

1. Melhoram os resultados para átomos leves, bem como, seus compostos;
2. as propriedades dos metais de transição com elétrons 3d são aprimoradas;
3. nos óxidos de metais de transição a LDA prediz comportamento metálico, enquanto o GGA, em alguns casos um estado fundamental isolante. Mas, em geral, as energias dos gaps são subestimadas em relação aos resultados experimentais.

No entanto, entre as aproximações LDA e GGA, não tem como dizer qual é a melhor, pois cada uma tem suas particularidades que irão depender do problema que será estudado. Mais características dessas aproximações podem ser consultadas nas referências (GIESE; YORK, 2010) e (LEE; MARTIN, 1997).

# Capítulo 4

## Método FP-LAPW

Para inicialização do procedimento autoconsistente da DFT, tratado no capítulo anterior, a questão mais importante é a escolha do conjunto das funções de base que descreverá apropriadamente o comportamento da função de onda eletrônica no cristal. Tendo isso em vista, foram desenvolvidos diferentes métodos de cálculo, com base no formalismo da DFT. Um dos métodos mais precisos é o FP-LAPW (Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave).

O FP-LAPW é um método de cálculo de primeiros princípios (autoconsistente), desenvolvido no espaço recíproco, baseado no formalismo APW (Augmented Plane-Wave) introduzido por Slater para o cálculo de propriedades estruturais de sólidos cristalinos.

### 4.1 O Método APW

O método de *Ondas Planas Aumentadas* (Augmented Plane Waves - APW), foi desenvolvido por John. C. Slater em 1937 (SLATER, 1937), como alternativa para a solução do problema eletrônico em potenciais periódicos, como de uma rede cristalina.

No método APW, a região mais próxima dos átomos tem o potencial e a função de onda variando fortemente, enquanto que, na região entre os átomos, chamada de *região intersticial*, tanto o potencial quanto a função de onda são mais suaves. Assim, nas regiões intersticiais o potencial pode ser considerado constante e a função de onda pode ser aproximada por uma combinação de ondas planas. Já nas regiões mais próximas ao núcleo, o potencial é descrito com uma combinação de harmônicos esféricos e as funções de ondas são aproximadas por funções atômicas. Como consequência dessa hipótese, a célula unitária do cristal é dividida em duas regiões: uma região **I**, com

simetria esférica contendo o núcleo e os elétrons mais ligados à ele (elétrons de caroço), chamada *esfera muffin-tin* ou *região de muffin-tin*, e o espaço fora da esfera, região **II** (que chamamos anteriormente de *região intersticial*), conforme a Figura 4.1.

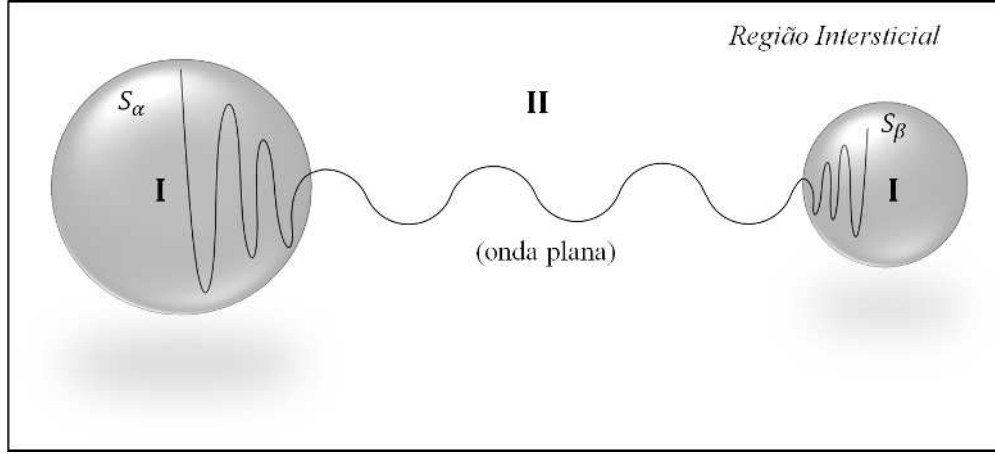


Figura 4.1: Representação esquemática da divisão da célula primitiva, onde a região **I** compreende as esferas atômicas, *região de muffin-tin* e a região **II** é a *região intersticial*.

No método APW a função de onda de um elétron num cristal pode ser expressa da seguinte forma:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (4.1)$$

Na Eq. (4.1), a relação de cima representa a região dos elétrons de valência, com a solução de uma onda plana. O termo  $\vec{K}$  é um vetor de translação da rede recíproca,  $\vec{k}$  é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin e  $V$  é o volume da célula unitária. A segunda parte representa os elétrons de caroço. Os coeficientes  $u_l^{\alpha}(r', E)$  são soluções da parte radial da equação de Schrödinger para um átomo isolado e os coeficientes  $A_{lm}$  serão definidos mais adiante. O termo  $r'$  é o módulo de  $\vec{r}'$ , que indica o vetor posição dentro da esfera, em que  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$  (Figura 4.2).

Com respeito ainda à Eq. (4.1), o termo  $Y_{lm}(\theta', \varphi')$  representa harmônicos esféricos, cujos ângulos  $\theta'$  e  $\varphi'$  especificam a direção de  $r'$  em coordenadas esféricas, podendo ser visualizado por meio da Figura 4.3.

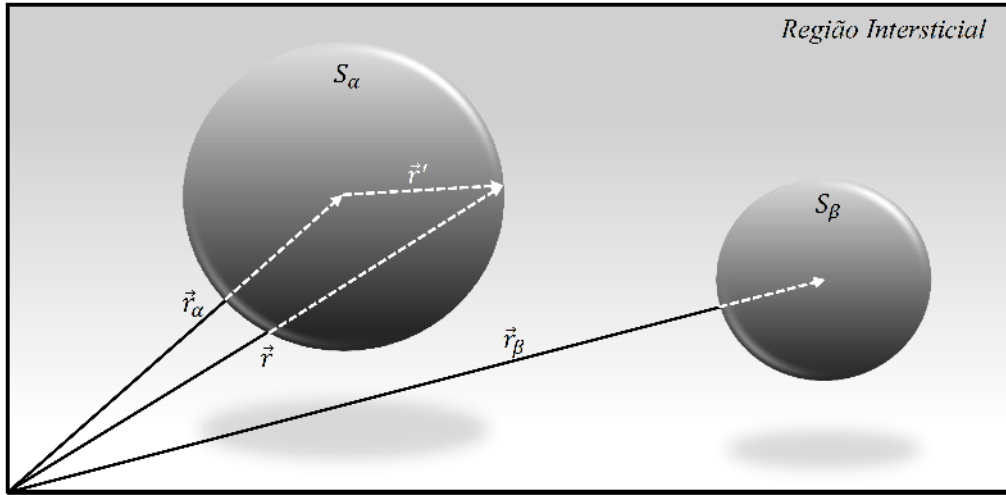


Figura 4.2: Divisão do espaço cristalino em esferas muffin-tin e região intersticial, para um caso particular de uma célula unitária com dois átomos, situados nos centros das esferas.

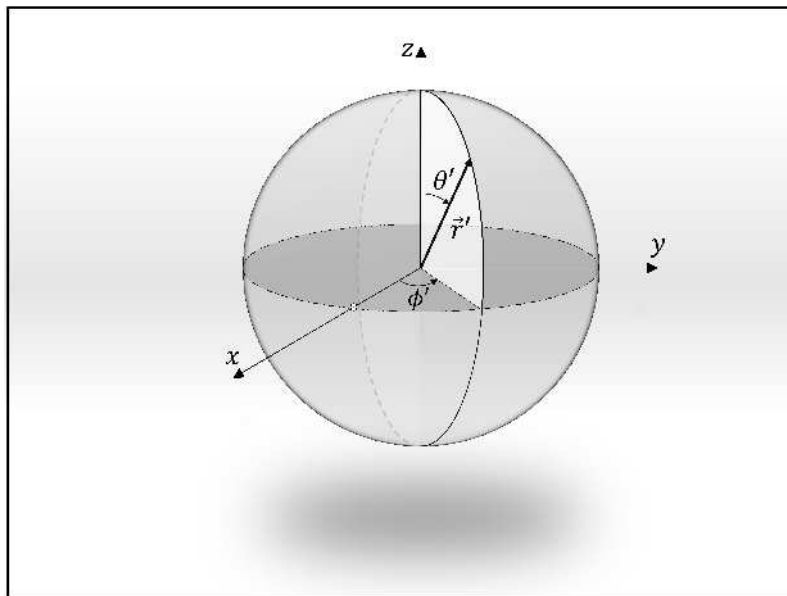


Figura 4.3: Representação dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  no sistema de coordenadas esféricas.

Agora vamos expandir a onda plana em harmônicos esféricos sobre a origem do átomo  $\alpha$ , de modo que, a onda dentro e fora da esfera apresente o mesmo valor na superfície:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l \left( |\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}| \right) Y_{lm}^* \left( \vec{k} + \vec{K} \right) Y_{lm} (\theta', \phi'), \quad (4.2)$$



onde  $j_l$  são Funções de Bessel de ordem  $l$ . Agora é necessário que essa aproximação seja igual (continua e diferenciável) a parte esférica na Eq. (4.1), nos fornecendo:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} j_l \left( \left| \vec{k} + \vec{K} \right| |\vec{r}| \right) Y_{lm}^* \left( \vec{k} + \vec{K} \right). \quad (4.3)$$

Note que há um número de termos infinito nessa equação, produzindo um número infinito de  $A_{lm}$ , podemos então determinar um valor máximo para  $l$ . Este valor de  $l_{max}$  é um valor considerado ideal quando  $R_\alpha K_{max} = l_{max}$ , determinando assim um bom valor de  $l_{max}$  para um dado  $K_{max}$ .

Agora vamos determinar o parâmetro de energia  $E$ , que define a parte radial da solução, sendo igual ao autovalor  $\varepsilon_k^n$  de cada autoestado  $\psi_k^n$ , o que é um problema, pois a cada valor de  $n$ , sendo  $n$  o número quântico principal, teremos um valor diferente de  $E$  associado. Esse é um problema de elevado esforço computacional.

## 4.2 O Método LAPW

O problema com a base APW é que deveria ser construída sobre valores desconhecidos de  $\varepsilon_k^n$ . Na tentativa de resolver esse problema procurou-se uma nova base onde não haja dependência de  $E$ . Andersen Propôs, em 1975, a linearização da base APW passando a ser chamado de método de *Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas* (Linear Augmented Plane Waves - LAPW) (KROGH, 1975). Expressando  $u_l^\alpha(r', E)$  em uma expansão de Taylor e considerando somente os termos lineares, temos:

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \dot{u}_l^\alpha(r', E). \quad (4.4)$$

O coeficiente desconhecido  $(E_0 - \varepsilon_k^n)$  será tratado como  $B_{lm}$ , que juntamente com  $A_{lm}$  será determinado a partir das condições de contorno, isto é, as funções dentro e fora da esfera devem ter mesmo valor e mesma derivada na superfície da esfera. A nossa nova base fica

$$\phi_{\vec{K}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (4.5)$$

A escolha de  $E_0$  deve ser feita de modo que esse termo esteja próximo à energia que se deseja calcular. Por exemplo, se quisermos calcular um autoestado de caráter  $p(l = 1)$ , uma escolha apropriada é escolher  $E_0$  no centro da banda  $p$ . Este argumento pode ser feito para todos os átomos da célula unitária e para todos os valores de  $l$ . Portanto, uma boa escolha de  $E_0$  é uma energia  $E_l^\alpha$ , um valor particular que permite o cálculo das funções de base, que agora não têm nenhum parâmetro desconhecido. A Eq. (4.5) fica

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (4.6)$$

A energia de linearização  $E_l^\alpha$  representa a energia no centro da banda com momento angular  $l$ , e  $\alpha$  representa o tipo de átomo na célula unitária. Na base LAPW com orbitais locais (LAPW+LO) é possível usar diferentes energias de linearização para os estados com o mesmo número quântico  $l$ , mas diferentes números quânticos principais  $n$ . A adição de orbitais locais não muda a convergência do cálculo, no entanto, melhora a precisão dos resultados.

### 4.3 LAPW com Orbitais Locais (LAPW+LO)

No tratamento referente aos elétrons dos átomos num cristal, são definidos como sendo elétrons de caroço os elétrons que estão dentro da esfera e não participam das ligações com outros átomos. Os elétrons de valência são os que estão na região intersticial e participam ativamente das ligações químicas. Existem ainda os estados chamados de semi-caroço, que são os que têm baixa valência. Pode ocorrer que na aplicação desta definição se encontrem elétrons com número quântico  $l$  igual, mas com  $n$  diferentes. Temos então um dilema: qual  $E_0^\alpha$  escolher de modo que seja satisfatório para dois estados diferentes? Este problema é solucionado adicionando à base de orbitais locais uma combinação linear de funções radiais com duas energias diferentes:  $E_{(1,l)}^\alpha E_{(2,l)}^\alpha$ . Desta forma a função de onda do elétron fica:

$$\begin{aligned}
\phi_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[ A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right. \\
\left. + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right] Y_{lm}(\theta', \varphi') \quad \vec{r} \in S_\alpha.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Um orbital local é zero na região intersticial e em outros átomos, sendo definido apenas num determinado átomo  $\alpha$ , para valores particulares de  $l$  e  $m$ . Os estados de semicaroço são representados pela energia  $E_{(2,l)}^\alpha$ . Os coeficientes  $A_{lm}^{(\alpha,LO)}$ ,  $B_{lm}^{(\alpha,LO)}$  e  $C_{lm}^{(\alpha,LO)}$  são determinados pelas condições de contorno, valor e derivada igual a zero na superfície da esfera e que seja uma base normalizada. Com os orbitais locais, a base LAPW é incrementada e o conjunto de base aumenta adicionando os estados  $p$  e  $d$ .

## 4.4 O Método FP-LAPW

Apesar de o método APW, com ou sem linearização, permitir a obtenção da solução da estrutura de bandas para uma grande classe de materiais, sofre com a restrição de trabalhar com potenciais *muffin-tin* que descrevem muito bem casos específicos de materiais, como sistemas com generoso número de coordenação, tais como metais que apresentam estrutura cristalina cúbica de faces centradas ou estrutura cristalina hexagonal compacta (em inglês, hexagonal close-packed - hcp), mas não é uma boa aproximação para descrever o potencial de sólidos que apresentam ligações com caráter covalente ou que tenham estruturas cristalinas abertas ou em camadas. Esse problema foi resolvido por Jansen e Freeman (JANSEN; FREEMAN, 1984), após introduzirem modificações na maneira de descrever o potencial, deixando de ser do tipo *muffin-tin*. Esse procedimento recebeu o nome de método do *potencial total* (full potential - FP).

Na aproximação *full potential*, tanto o potencial  $U(\vec{r})$  quanto a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  são desenvolvidos em harmônicos esféricos dentro de cada esfera atômica e em série de Fourier na região intersticial:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\alpha} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} U_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \tag{4.8}$$

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\alpha} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (4.9)$$

O método que utiliza o *full potential* (FP), associado ao processo de linearização do método APW recebe o nome de FP-LAPW (Full-Potential Linear Augmented Plane Wave).

Para que os cálculos descritos nessa seção possam ser efetivados, necessitamos de auxílio computacional, ou seja, precisamos de um conjunto de programas que possam fazer cálculos de estrutura eletrônica de sólidos usando a DFT. Neste sentido existem muitos pacotes computacionais com estas características. Para realização deste trabalho usamos o pacote WIEN2k, que um dos mais precisos e requisitados, que será tratado mais detalhado no próximo capítulo.

# Capítulo 5

## O Código WIEN2k

O pacote computacional WIEN2k foi desenvolvido na Vienna University of Technology<sup>1</sup>. Identificado pela sua logomarca, Figura 5.1, ele representa um software com grande aplicação no cálculo de estruturas eletrônicas, que utiliza o método auto-consistente FP-LAPW para resolver as equações de Kohn-Sham (BLAHA et al., 2001).

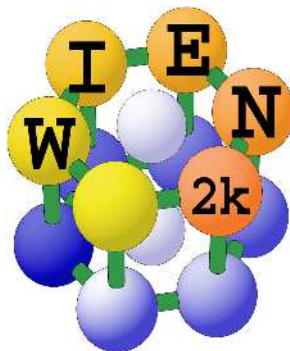


Figura 5.1: Logomarca do pacote computacional WIEN2k

O WIEN2k apresenta uma interface gráfica, w2web, que facilita a sua utilização, no entanto, a sua execução a partir da linha de comandos torna-o mais rápido. Este programa está escrito em linguagem FORTRAN 90, necessitando ser compilado de acordo com as características do sistema computacional disponível (hardware) e um sistema operacional baseado no UNIX.

Esse pacote é constituído de vários programas independentes que são interligados. A seguir mostraremos as principais tarefas de cada um dos programas que o

---

<sup>1</sup>A Vienna University of Technology, foi fundada em 1815 (como o *Instituto Politécnico Imperial-Real*) e é uma das principais universidades de Viena, capital da Áustria. Seu ensino e pesquisa está focada em engenharia e ciências naturais.

constitui, desde os que fazem parte da inicialização de um cálculo aos que correspondem à parte do ciclo autoconsistente.

## 5.1 Inicialização do Processo Autoconsistente

Para executar um cálculo autoconsistente usando o código WIEN2k é preciso executar, antes, uma série de pequenos programas auxiliares (presentes num script chamado *init\_lapw*), responsáveis por gerar alguns ficheiros indispensáveis ao cálculo principal, usando um arquivo de entrada, arquivo **struct**, que contém todas informações necessária que compõem o sólido em estudo, menos informações a respeito das propriedades já conhecidas<sup>2</sup>.

A sequência inicial de cálculos preparatórios para o ciclo autoconsistente é mostrado no fluxograma da Figura 5.2:

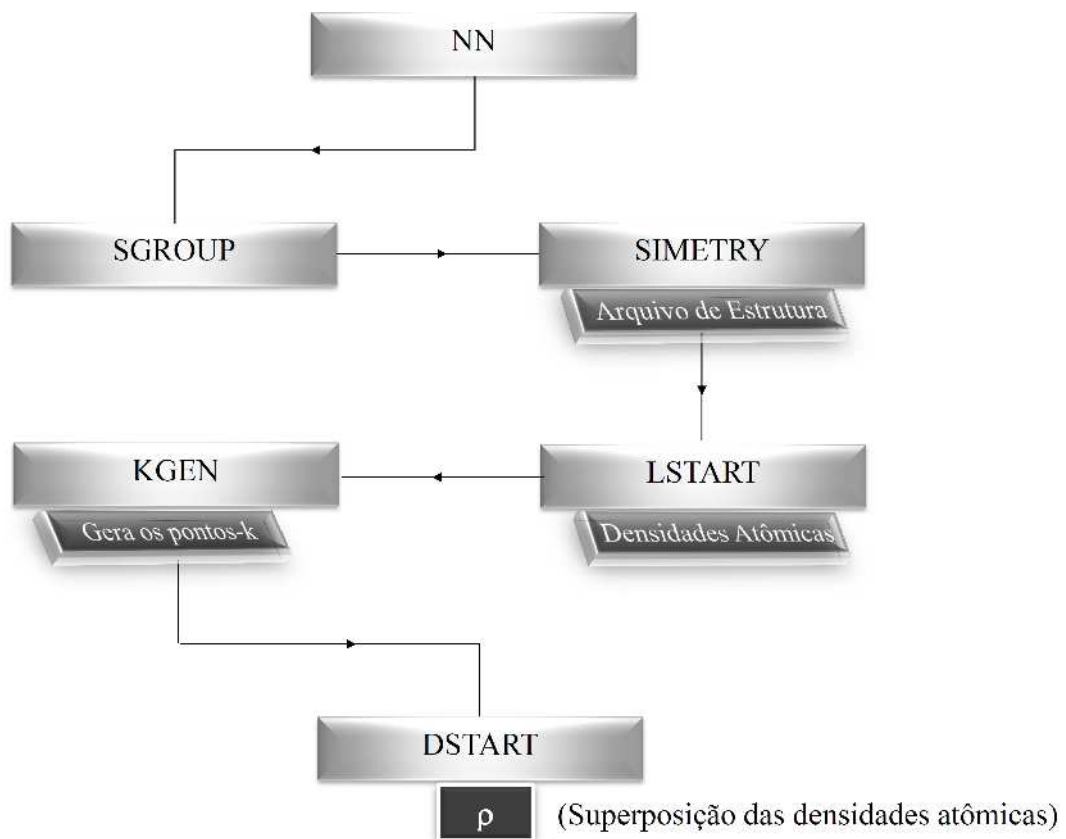


Figura 5.2: Algoritmo da geração dos dados de entrada do ciclo autoconsistente.

Cada programa tem uma função específica de geração de dados e/ou checagem de erros. Abaixo é listado a função de cada um deles:

<sup>2</sup>Procedimentos análogos a este são denominados de *primeiros princípios* ou *ab-initio*.

- **Programa NN:** Este programa calcula a distância dos vizinhos próximos de cada átomo presente no arquivo de entrada e ajuda na checagem de erros do arquivo, verificando se os átomos estão especificados corretamente e se as esferas atômicas se sobrepõem, caso exista alguma sobreposição, ou erro, uma mensagem de erro é enviada ao usuário informando o problema e um novo arquivo é gerado, ficando a cargo de o usuário decidir qual usar.
  - Arquivos de entrada: arquivo.**struct**.
  - Arquivos de saída: arquivo.**outputnn**.
  - Opcional: arquivo.**struct\_nn**.
  
- **Programa SGROUP:** Com as informações dos parâmetros de rede, tipo de rede cristalina e posições atômicas, este programa determina o grupo espacial da estrutura em questão e auxilia a encontrar a melhor configuração da célula unitária.
  - Arquivos de entrada: arquivo.**struct**.
  - Arquivos de saída: arquivo.**outputsgroup**, arquivo.**struct\_sgroup**.
  
- **Programa SIMMETRY:** Com informações das posições atômicas e tipo de rede cristalina, contidos no arquivo.**struct**, gera as operações de simetria do grupo espacial, determina o grupo pontual dos sítios atômicos e determina as matrizes de rotação locais.
  - Arquivos de entrada: arquivo.**struct**
  - Arquivos de saída: arquivo.**outputs**, arquivo.**struct\_st**.
  - Opcional: arquivo.**in2\_st**.
  
- **Programa LSTART:** resolve a equação de Kohn-Sham relativisticamente para um átomo, gera uma densidade atômica que será usada posteriormente para gerar uma densidade inicial para o ciclo autoconsistente, determina como os diferentes orbitais serão tratados nos cálculos da estrutura de bandas e alguns arquivos necessários para realização do ciclo autoconsistente. O arquivo de entrada arquivo.**inst** contém a distribuição eletrônica de cada átomo não equivalente presente na célula unitária.

- Arquivos de entrada: arquivo.**struct**, arquivo.**inst**.
  - Arquivos de saída: arquivo.**outputst**, arquivo.**rsp**, arquivo.**in0\_st**, arquivo.**in1\_st**, arquivo.**in2\_st**, arquivo.**inc\_st**, arquivo.**inm\_st**, arquivo.**inm\_restart**.
  - Opcionais: arquivo.**rspup**, arquivo.**rspdn**, arquivo.**sigma**, arquivo.**vsp\_st**, arquivo.**vspdn\_st**.
- **Programa KGEN** – Gera uma malha de pontos  $k$  na parte irreduzível da zona de Brillouin.
    - Arquivos de entrada: arquivo.**struct**.
    - Arquivos de saída: arquivo.**outputkgen**, arquivo.**klist**, arquivo.**kgen**.
  - **Programa DSTART** – Gera uma densidade eletrônica cristalina inicial (arquivo.**clmsum**), por superposição das densidades eletrônicas atômicas (arquivo.**rsp**) obtidas em LSTART, para o processo autoconsistente que será iniciado. Se for necessário desenvolver um cálculo com spin polarizado, este programa será executado separadamente para a densidade de carga com spins up e spins down.
    - Arquivos de entrada<sup>3</sup>: arquivo.**struct**, arquivo.**rsp(up)**, arquivo.**in0**, arquivo.**in1**, arquivo.**in2**.
    - Arquivos de saída: arquivo.**outputd**, arquivo.**clmsum(up)**, **dstart.error**, arquivo.**in0\_std**.

Após a execução desses programas é feita a análise dos dados gerados e o ciclo autoconsistente, para a solução das equações de Kohn-Sham, finalmente pode ser iniciado.

## 5.2 Processo Autoconsistente

Com posse dos dados iniciais, calculados no processo de inicialização, o processo autoconsistente pode ser iniciado utilizando o script *run\_lapw* ou *runsp\_lapw* para o

---

<sup>3</sup>As informações sobre os valores de  $l$ ,  $m$  da representação harmônica e os números de coeficientes Fourier da carga intersticial estão presentes nos arquivos arquivo.**in1** e arquivo.**in2**.



caso de cálculos de spin polarizado. No código WIEN2k, o processo autoconsistente pode ser ilustrado conforme o fluxograma da Figura 5.3.

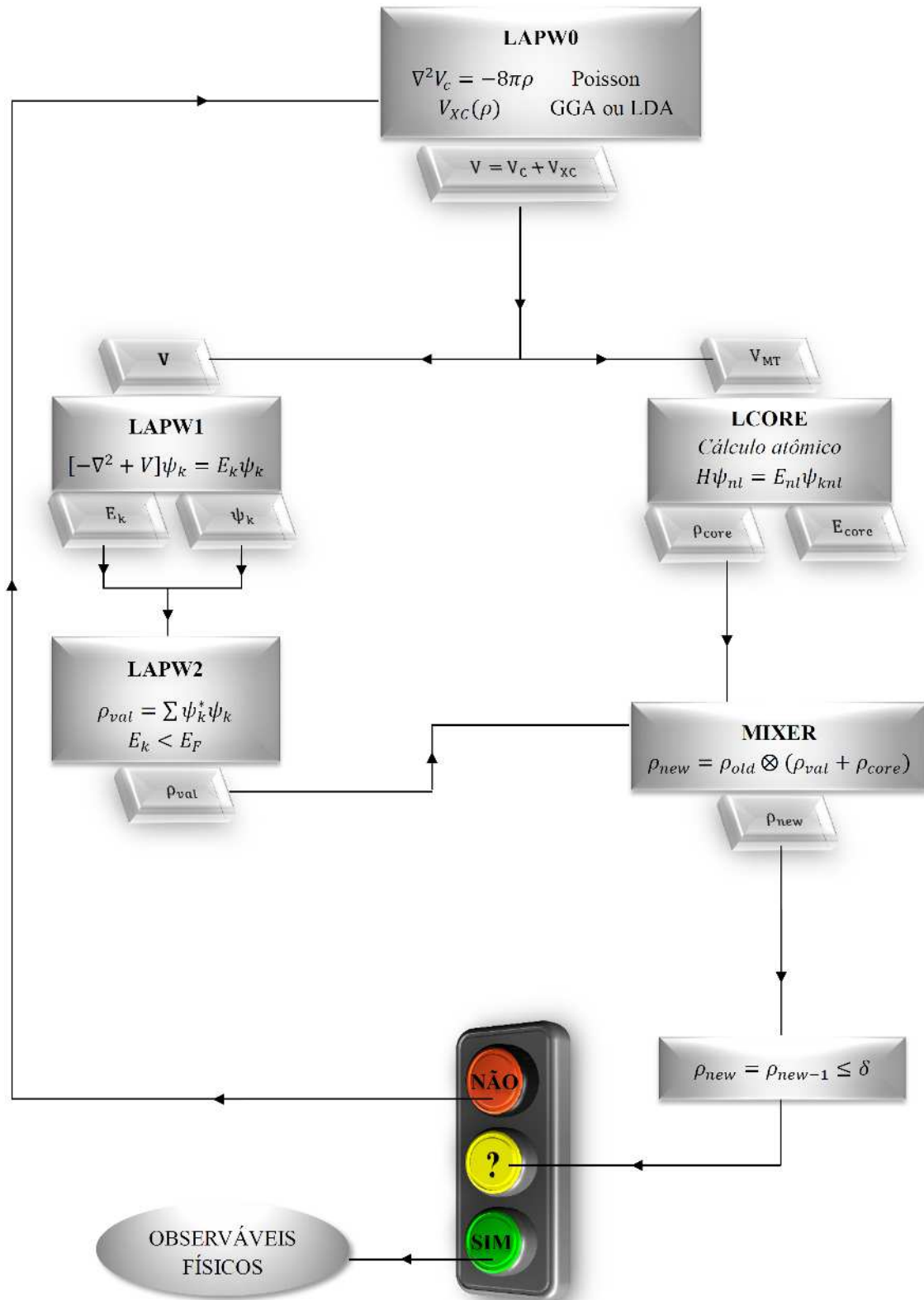


Figura 5.3: Algoritmo do ciclo autoconsistente no código WIEN2k.

Abaixo apresentamos a descrição dos programas usados no ciclo autoconsistente:

- **Programa LAPW0:** Gera um potencial a partir da densidade eletrônica inicial dada por DSTART usando a equação de Poisson.
- **Programa LAPW1:** Monta o Hamiltoniano e calcula autovetores e autovalores num processo de diagonalização de matrizes. Esta parte do cálculo é a mais demorada.
- **Programa LAPW2:** Calcula a energia de Fermi e determina a nova densidade de carga eletrônica, podendo calcular ainda as cargas parciais para cada estado, o que é útil para montar o gráfico da estrutura de bandas.
- **Programa LCORE:** Calcula os autovalores dos estados de caroço e suas correspondentes densidades de carga.
- **Programa MIXER:** Mistura a densidade eletrônica inicial e a final, produzida a partir da soma das densidades eletrônicas de caroço, semi-caroço e valência, para produzir uma nova densidade eletrônica a ser usada na próxima interação até obter um valor de convergência desejado.

Para a realização do ciclo autoconsistente, introduz-se um critério de convergência que será tomado como referência para o término do cálculo. Neste ciclo, inicialmente tem-se uma densidade eletrônica dada, calculada pelo programa DSTART, que usada no programa LAPW2 ganha um novo valor. Ao final, no programa MIXER este novo valor é misturado com o antigo, gerando uma nova configuração para a densidade eletrônica de caroço e valência, e será usado na próxima interação, até que haja a convergência.

Finalmente, quando ciclo autoconsistente atinge a convergência, temos uma descrição quântica completa do cristal em estudo, necessária para descrevermos suas propriedades no estado fundamental.

# Capítulo 6

## O Grafeno

O grafeno é uma rede bidimensional (2D), alotrópica do carbono, com os átomos dispostos em anéis hexagonais que lembra um favo de mel (Figura 6.1). Esse material vem sendo estudado há quase sete décadas, desde o estudo de P. R. Wallace sobre o grafite por cristalografia de raios-X (WALLACE, 1947), para descrever as propriedades de outros alótropos do carbono, como grafite, fulerenos e nanotubos de carbono (figura 6.2). Entretanto, apenas em 2004 na Universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin S. Novoselov conseguiram produzir e caracterizar o primeiro flocó de grafeno isolado por meio de uma técnica conhecida como clivagem micromecânica, de modo que promovesse a esfoliação mecânica do grafite (NOVOSELOV et al., 2004).

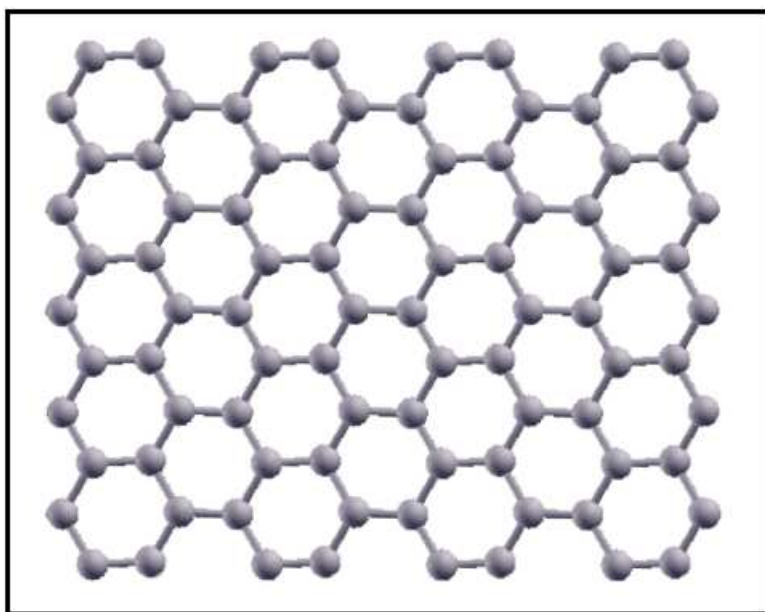


Figura 6.1: Representação da estrutura hexagonal planar do grafeno.

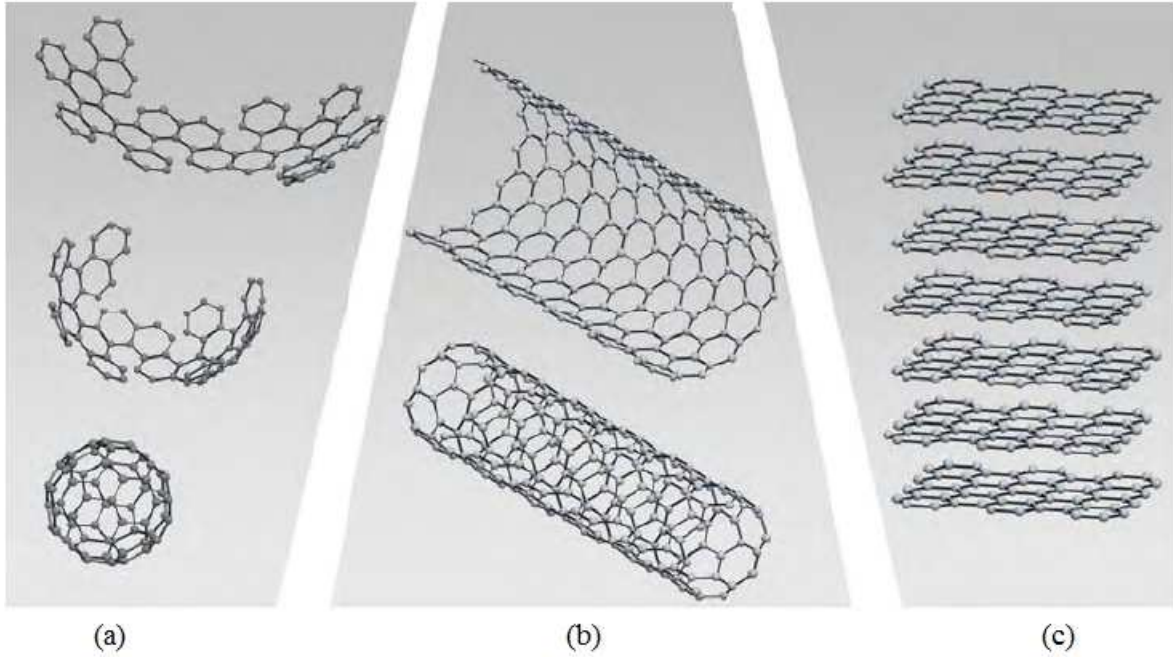


Figura 6.2: Produção de alótropos do carbono a partir do grafeno: (a) Os fullerenos são moléculas de carbono cuja superfície é proveniente do grafeno e formada por arranjos pentagonais e hexagonais que formam uma espécie de casca esférica (buckyball). (b) Os nanotubos de carbono podem ser vistos como uma folha de grafeno enrolada na forma de cilindros com diâmetros da ordem de nanômetros. (c) O grafite consiste de várias folhas de grafeno empilhadas e ligadas umas às outras através de ligações fracas do tipo van der Waals.

## 6.1 Estrutura Cristalina

Como foi dito anteriormente, o grafeno possui uma rede cristalina hexagonal, bidimensional. A distância interatômica entre os carbonos que compõem o grafeno é  $a = 1,42\text{Å}$ . De acordo com a Figura 6.3(a), a estrutura hexagonal do grafeno pode ser visualizada como duas sub-redes triangulares superpostas ou como uma rede triangular com dois átomos de carbono por célula unitária. Logo, os vetores da rede direta podem ser escritos na forma:

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad (6.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y}. \quad (6.2)$$

Já vetores da rede recíproca podem ser escritos, conforme a figura 6.3(b), como segue:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y \quad (6.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{k}_x - \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y. \quad (6.4)$$

Com isso, a primeira zona de Brillouin (unidade mínima do cristal no espaço recíproco) do grafeno fica definida como um hexágono, em que os pontos de alta simetria são  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$  (Figura 6.3(b)).

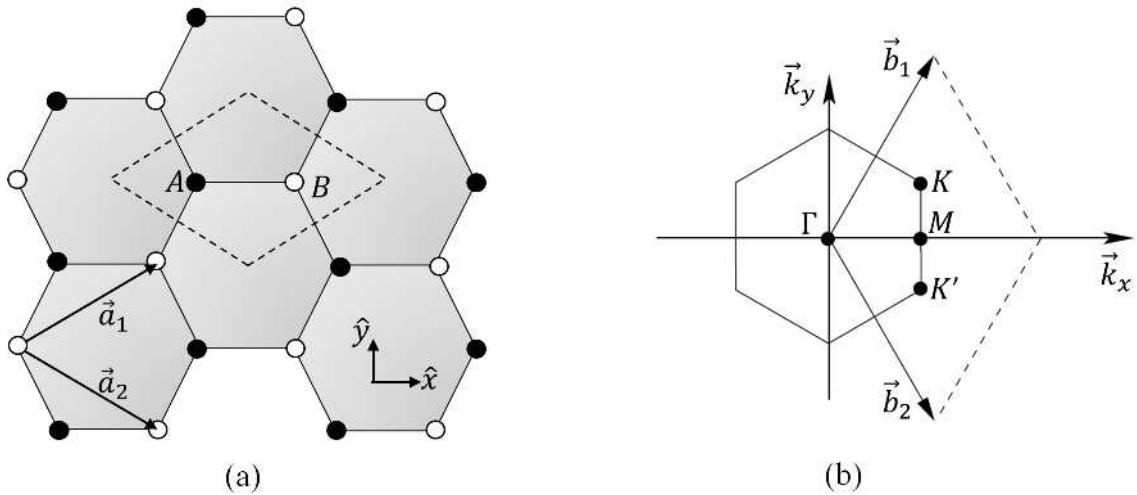


Figura 6.3: Estrutura cristalina do grafeno: (a) Célula unitária da estrutura cristalina do grafeno (linha tracejada), com as sub-redes não equivalentes de átomos do tipo A e B. (b) ilustração da primeira zona de Brillouin (hexágono), dos vetores primitivos da rede recíproca,  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  e dos pontos de alta simetria,  $\Gamma$ ,  $M$  e  $K$ .

Com base nesses dados, informações e parâmetros iniciais, analisamos através de cálculos de primeiros princípios as propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno, tais como: densidade de estados, estrutura de bandas e densidade eletrônica.

## 6.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno

O grafeno possui uma configuração de hibridização  $sp^2$ , fazendo com que os átomos de carbono se liguem por meio de ligações covalentes do tipo  $\sigma$ , o que fornece ao material alta rigidez, formando assim um ângulo de  $120^\circ$  entre essas ligações. O orbital  $p_z$ , perpendicular ao plano do grafeno forma a ligação do tipo  $\pi$  e os elétrons do orbital  $p_z$  estão mais fracamente ligados ao átomo, podendo assim se locomover na rede

cristalina, ou serem excitados para níveis eletrônicos de maior energia. Assim, o orbital  $p_z$  que está relacionado com as propriedades eletrônicas de transporte do grafeno. Essas informações foram confirmadas quando observamos os resultados do cálculo de primeiros princípios das propriedades eletrônicas do grafeno, usando a aproximação GGA com o método FP-LAPW inserido no código WIEN2k.

### 6.2.1 Densidade de Estados

A densidade de estados representa o número de estados por intervalo de energia e nos fornece informações importantes como a caracterização do material quanto a sua capacidade de conduzir eletricidade. Neste contexto surge um importante conceito, a energia de Fermi ( $E_F$ ), que é o nível mais alto de energia ocupado pelos elétrons do sistema no estado fundamental. As Figuras 6.4, 6.5 e 6.6, mostram o comportamento da densidade de estados (DOS) para o grafeno.

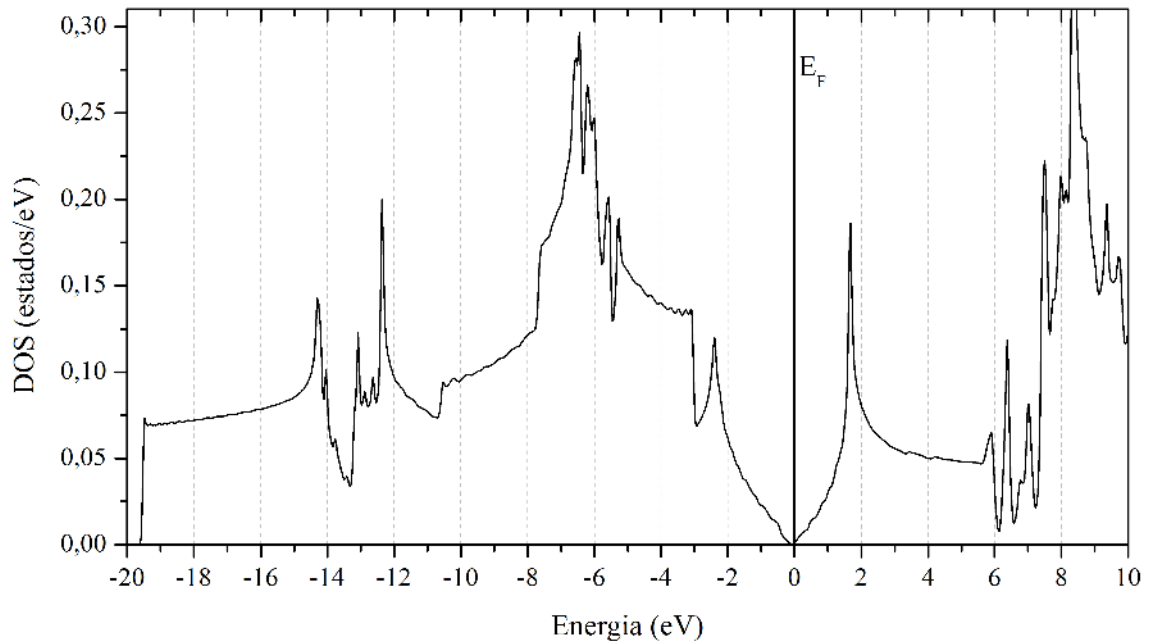


Figura 6.4: Densidade de estados do grafeno.

A Figura 6.4 mostra que a densidade de estados encontrada para o grafeno é nula no nível de Fermi. Dessa forma, o grafeno pode ser classificado como um semimetal, ou semicondutor, de *gap* nulo. Na Figura 6.5, vemos que o orbital  $p$  é quem contribui para densidade de estados do grafeno, entorno da energia de Fermi, numa faixa de energia compreendida entre  $-11,5$  à  $7,30$  eV . Por fim, a Figura 6.6 confirma que o orbital

$p_z$  é o responsável pelas propriedades eletrônicas de transporte do grafeno. Note que é esse orbital que predomina na região entorno da energia de Fermi, numa faixa de energia compreendida entre  $-3,0$  à  $7,3$  eV.

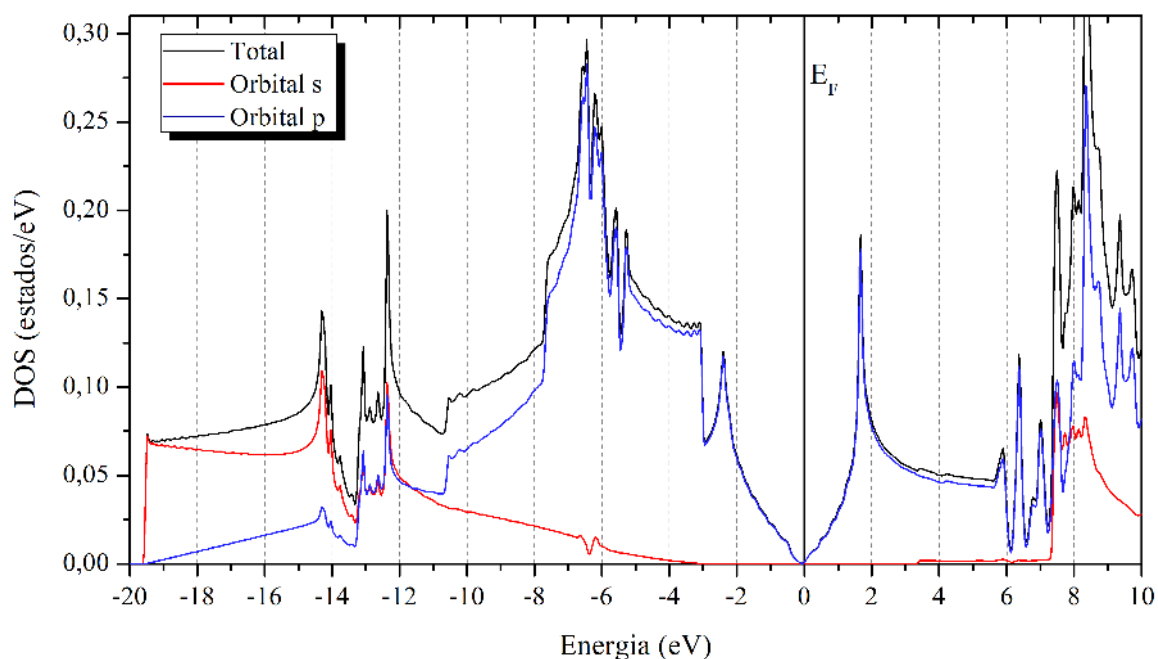


Figura 6.5: Contribuição dos orbitais,  $s$  e  $p$ , para densidade de estados do grafeno.

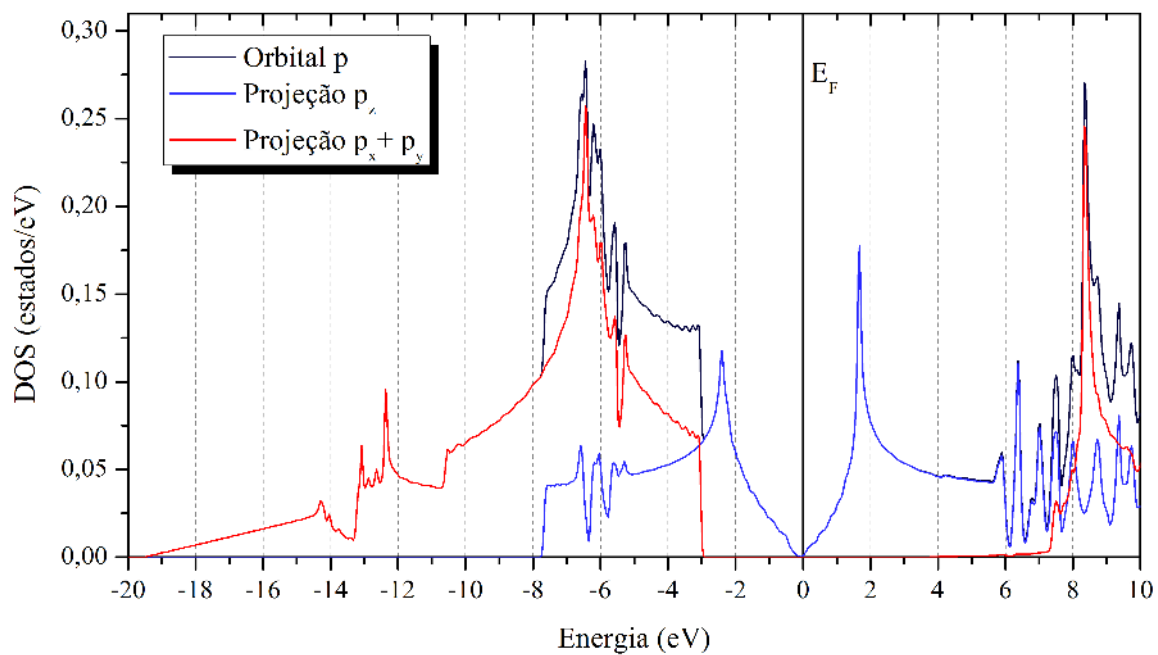


Figura 6.6: Densidade de estados do orbital  $p$  com projeção em  $p_z$  e  $p_x + p_y$ .

## 6.2.2 Estrutura de Bandas

Quando trabalhamos com um átomo tratado isoladamente as energias permitidas aos elétrons podem ser representadas por níveis discretos. Todavia, quando tratamos um conjunto de átomos passamos a dar mais possibilidades de energias de ocupação para os elétrons, assim formam-se as bandas de energia, que podem expressar o comportamento eletrônico ou de transporte dos materiais.

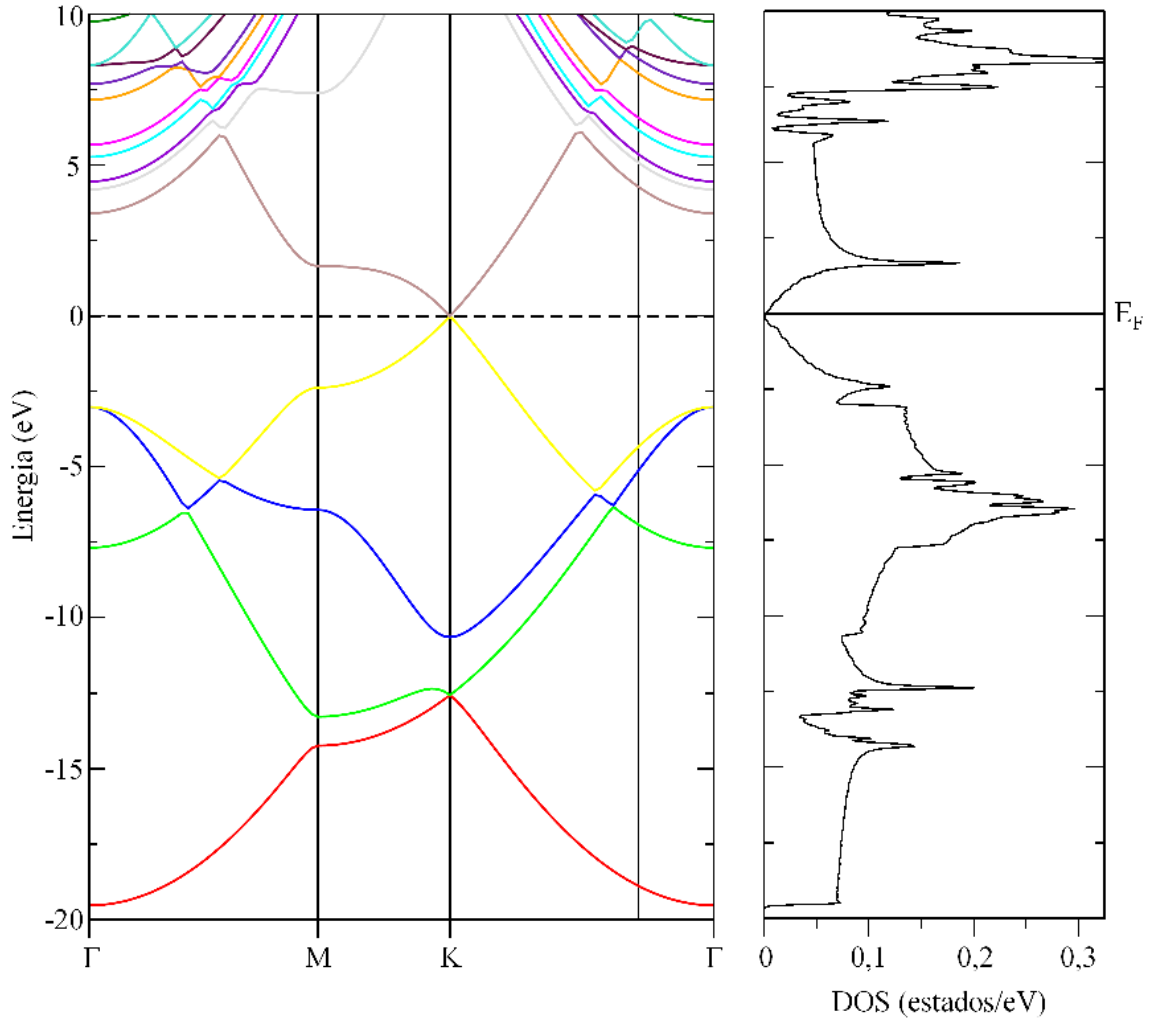


Figura 6.7: Estrutura de bandas (à esquerda) e densidade de estados (à direita) do grafeno.

A observação das bandas de energia é feita ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, no nosso caso  $\Gamma - K$  e  $M - K$  (veja a Figura 6.3(b)). Assim, a estrutura de bandas, ou dispersão da energia, obtidas para o grafeno, bem como a comparação com densidade de estados, é apresentada na Figura 6.7.

Como podemos observar, a banda de valência toca a banda de condução no



ponto  $K$ , denominado ponto de Dirac, exatamente onde passa o nível de Fermi. Este comportamento, leva ao fato de os elétrons se comportarem como partículas relativísticas, ou seja, como férmions de Dirac, o que confere alta condutividade eletrônica ao grafeno. Como há dois elétrons por célula unitária, eles ocupam completamente a banda de valência, deixando a banda de condução vazia. Como consequência desses resultados, temos que o grafeno é um semimetal, ou semiconductor de *gap* nulo, o que torna coerente as informações obtidas anteriormente com a densidade de estados. Experimentos de Efeito Hall quântico, apresentados na literatura, também confirmam essas propriedades do grafeno (ZHANG et al., 2005).

### 6.2.3 Densidade eletrônica

A densidade eletrônica nos permite entender como são as ligações entre os átomos presentes num cristal e como estão distribuídos os elétrons em torno deles.

No grafeno, as ligações entre os átomos de carbono são covalentes. Para verificar a distribuição eletrônica entre seus átomos, foram feitas imagens no plano (001), isto é, na superfície do grafeno (Figura 6.8).

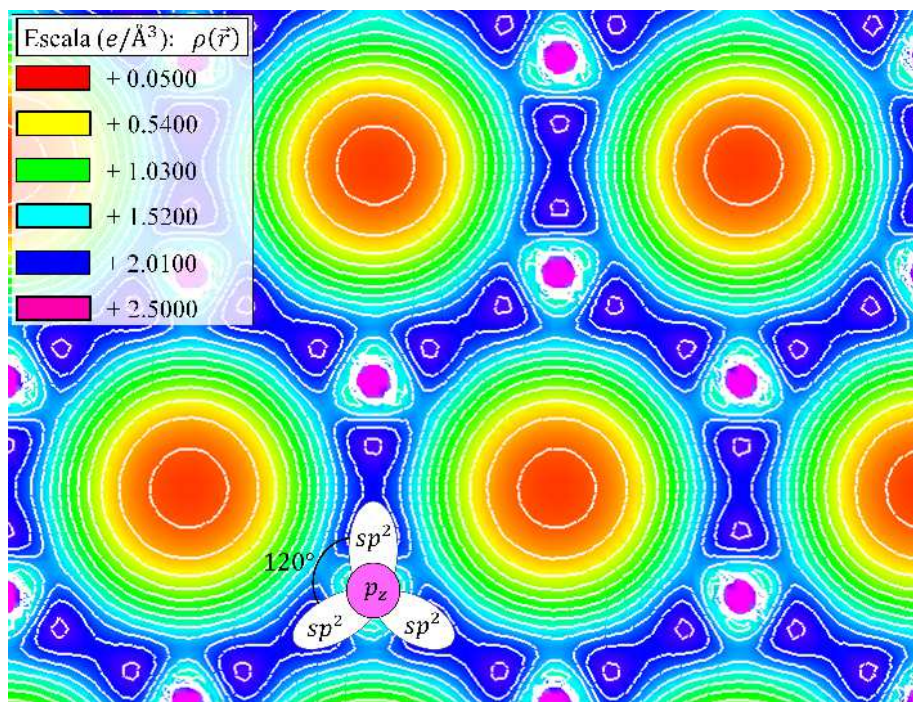


Figura 6.8: Densidade eletrônica, em elétrons/ $\text{\AA}^3$ , no plano de grafeno.

Na Figura 6.8 podemos observar que os átomos de carbonos (região com coloração lilás, com aproximadamente  $2,5 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ ) possui ligações covalentes, com grande

concentração de elétrons permeando entre essas ligações (regiões com coloração azul escuro, cerca de  $2 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ ), como hibridização  $sp^2$ , onde essas ligações divergem  $120^\circ$  entre si. No entanto, não há concentração de carga, considerável, no centro dos hexágonos (região circular com coloração avermelhada, com aproximadamente  $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ ).

### 6.3 Aplicações com Grafeno

Após sua sintetização, o interesse pelo grafeno cresceu substancialmente devido ao seu grande potencial de aplicações. Este potencial surge de suas propriedades excepcionais, não encontradas em nenhum outro material conhecido até o momento:

- O grafeno possui uma resistência de ruptura de  $42 \text{ N}/\text{m}$ , se comparado com uma folha do aço mais forte em 2D, cuja força de ruptura é de  $0,40 \text{ N}/\text{m}$ , o grafeno é 100 vezes mais forte que o aço (LEE et al., 2008);
- independente do comprimento de onda óptico, o grafeno é quase transparente, pois absorve apenas 2,3% da intensidade de luz (NAIR et al., 2008);
- a condutividade térmica do grafeno, à temperatura ambiente, é denominada por fônons, sendo aproximadamente  $5000 \text{ W}/\text{mK}$ , enquanto que o cobre apresenta uma condutividade térmica de  $401 \text{ W}/\text{mK}$ , com isso, o grafeno conduz o calor 10 vezes melhor do que o cobre (BALANDIN et al., 2008).
- a condutividade elétrica em uma camada de grafeno é  $0,96 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , maior do que a condutividade do cobre que é de  $0,60 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  um excelente condutor elétrico (MOROZOV et al., 2008)

As aplicações tecnológicas do grafeno, em curto prazo, já estão ocorrendo na indústria de materiais e na eletrônica, por haver diversas possibilidades de aplicações deste material e maior especulação científica voltada a essas áreas. Na indústria de materiais, o grafeno vem se destacando pela inibição da corrosão de metais, como o cobre, quando sobreposto a ele (RAMANA et al., 2012) (Figura 6.9). Na eletrônica, o grafeno vem sendo testado em protótipos que alia a alta condutividade elétrica, a pouca absorção de luz e a flexibilidade para revestimento transparente e condutor, como telas de cristal líquido, LCD e até mesmo touch screen dobráveis (MUNSHI et al., 2012; WAN et

al., 2011; BAE et al., 2010) (Figura 6.10); em células solares (WANG; ZHI; MÜLLEN, 2008) e na alta mobilidade dos portadores de carga do grafeno para aplicações de dispositivos eletrônicos de alta frequência (LIN et al., 2010). Além disso, pesquisadores observaram que, com a porosidade do grafeno, é possível melhorar o desempenho das baterias com íons de lítio e acelerar a velocidade de recarga sem alterar a alta capacidade de carga (MUKHERJEE et al., 2012).

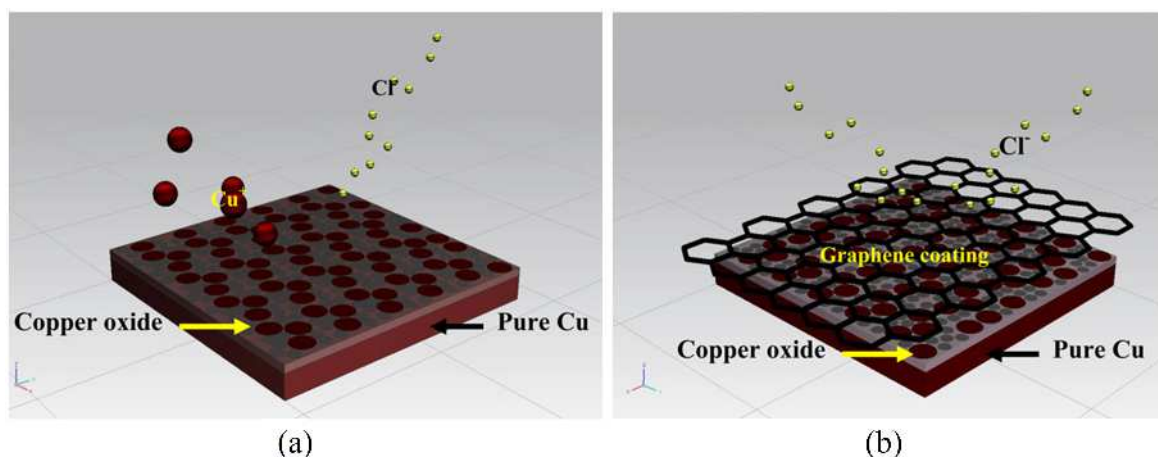


Figura 6.9: Esquema da proteção contra corrosão que ocorre no cobre pela degradação eletroquímica: (a) mecanismo de corrosão; (b) mecanismo de proteção contra corrosão por meio do revestimento de grafeno. Imagem referente à (RAMANA et al., 2012).

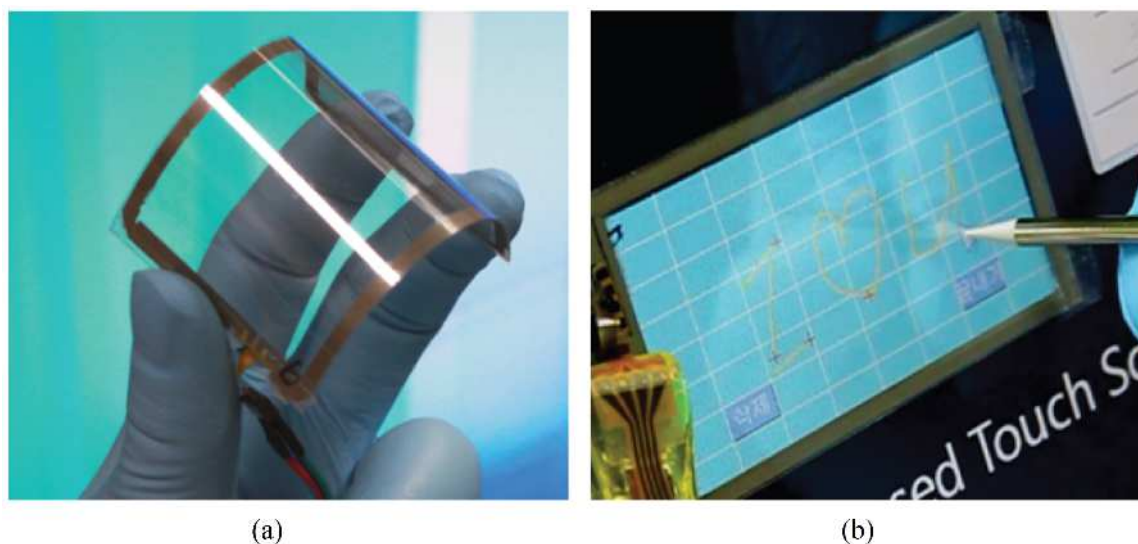


Figura 6.10: (a) Painel de toque flexível, constituído por grafeno e um polímero base. (b) Painel touch-screen baseados em grafeno conectado a um computador controlado por um software. Imagem referente à (BAE et al., 2010).

Áreas relacionadas a biomedicina também estão investindo nas aplicações do grafeno, como é o caso das pesquisas sobre a translocação de DNA através de nanoporos de grafeno, para sequenciamento do DNA<sup>1</sup> (SCHNEIDER et al., 2010; MERCHANT et al., 2010; BAYLEY, 2010).

A distância entre cada par de bases do DNA é muito pequena, estamos falando de 5 Å, ou seja, para ler cada par de bases ao longo do DNA é necessário um leitor que seja menor do que meio nanômetro. Portanto, o grafeno não é usado por acaso para métodos de sequenciamento do DNA, mas por possuir apenas um átomo de espessura.

Uma equipe de pesquisadores holandeses e norte-americanos demonstraram que moléculas de DNA em solução em água (essa informação deverá ser guardada e lembrada no próximo capítulo) podem ser puxadas por um buraco na folha de grafeno (o qual foi chamado nanoporo) e, sobretudo, que cada molécula de DNA pode ser detectada à medida que passa através desses poros (MERCHANT et al., 2010).

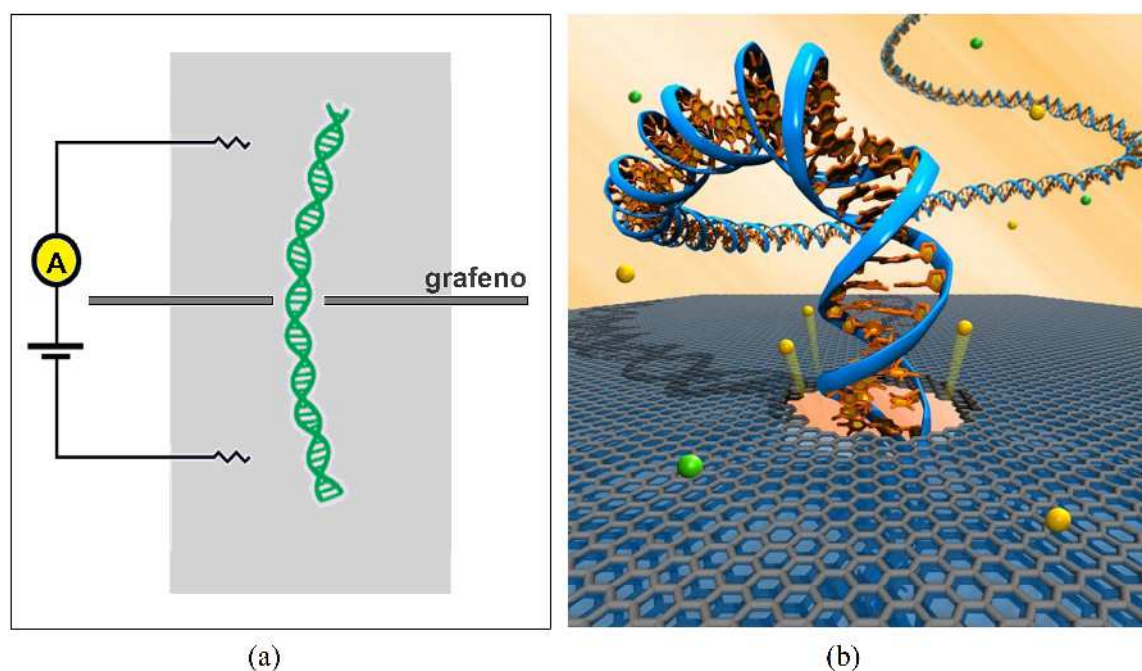


Figura 6.11: Modelo da translocação do DNA através de nanoporos de grafeno: (a) Mecanismo de medição da corrente elétrica. (b) Ilustração do DNA atravessando o nanoporo (imagem: *Robert Johnson*).

A técnica de detecção é muito simples: o grafeno funciona como uma membrana separando duas câmaras contendo um eletrólito. Quando uma tensão elétrica é

<sup>1</sup>O sequenciamento do DNA é uma série de procedimentos que tem por finalidade determinar a ordem dos nucleotídeos (adenina, guanina, citosina e timina) em uma amostra de DNA.

aplicada, íons na solução começam a fluir através do nanoporo, gerando uma corrente elétrica detectável (figura 6.11(a)). Essa corrente fica menor quando uma molécula de DNA entra no nanoporo diminuindo parcialmente o fluxo de íons. Cada molécula de DNA que desliza através do nanoporo é, portanto, detectada por uma queda na corrente elétrica. Como as bases do DNA bloqueiam a corrente elétrica de forma diferente, a espessura atômica do grafeno fornece um meio de distinguir as bases, realizando o sequenciamento do DNA (SCHNEIDER et al., 2010).

Como vimos, as propriedades eletrônicas obtidas nesse capítulo, com cálculos de primeiros princípios, para o grafeno são condizentes com a literatura (NOVOSELOV et al., 2004; ZHANG et al., 2005). Essas propriedades são exclusivas, e podem ser aplicadas para o desenvolvimento e melhoramento de diversas tecnologias. Mas, as propriedades eletrônicas do grafeno podem ser modificadas consideravelmente, por meio de diversas técnicas, de modo que amplie ainda mais seu número de aplicações.

No próximo capítulo abordaremos uma técnica conhecida como funcionalização para mostrar, por meio de cálculos de primeiros princípios, um novo comportamento das propriedades eletrônicas para o grafeno após uma modificação química em sua estrutura.

# Capítulo 7

## O Grafeno Hidratado

Como vimos, o grafeno tem sido alvo de interesse científico e tecnológico pelas diversas possibilidades de aplicações devidas suas propriedades, estruturais e eletrônicas, peculiares. Podemos alterar, significativamente, essas propriedades por meio de uma técnica conhecida como funcionalização.

O processo da funcionalização consiste na ligação, ou substituição, de átomos ou moléculas (grupos funcionais) na superfície de determinada estrutura, para que ela execute novas funções físicas e/ou químicas bem definidas, de modo que podemos manipulá-las.

Para este capítulo, nosso embasamento teórico, a respeito da funcionalização do grafeno, gira em torno de modificações químicas feitas na estrutura cristalina do grafeno conforme (WANG; KAXIRAS, 2010) (que utiliza o código VASP), levando em consideração também que o grafeno hidrogenado juntamente com o óxido de grafeno, são duas das modificações químicas mais estudadas, teoricamente e experimentalmente, por pesquisadores da área (PASHANGPOUR; GHAFARI, 2013; YEH et al., 2013; SAXENA et al., 2011; BOUKHVALOV; KATSNELSON; LICHTENSTEIN, 2008).

### 7.1 Motivação

Sabe-se que nos hidratos de carbono, também conhecido por carboidratos, hidrogênios e grupos hidroxilas fazem separadamente ligação com átomos de carbono, ficando representados de maneira geral como





onde  $m$  e  $n$  representa a quantidade proporcional desses elementos. Os hidratos de carbono tem grande importância visto que desempenha um papel crucial em várias funções da vida, principalmente no armazenamento e transporte de energia em sistemas vivos (LEHNINGER; NELSON; COX, 1995). Partindo desse princípio, criamos uma estrutura planar de grafeno usando a fórmula estrutural dos hidratos de carbono, Eq. 7.1, através da técnica de funcionalização, na qual adicionamos grupos hidroxilas (OH) e átomos hidrogênicos (H) em lados opostos da folha de grafeno e de forma alternada na direção ziguezague entre as ligações dos carbonos (Figura 7.1).

A razão para esses grupos funcionais serem colocados em lados opostos da folha de grafeno é que, se os hidrogênios e grupos hidroxilas são anexados no mesmo lado, eles podem ficar tão perto a ponto de se recombinar e se tornar moléculas de água. Por essa razão, o grafeno funcionalizado com esses grupos, foi nomeado *grafeno hidratado*.

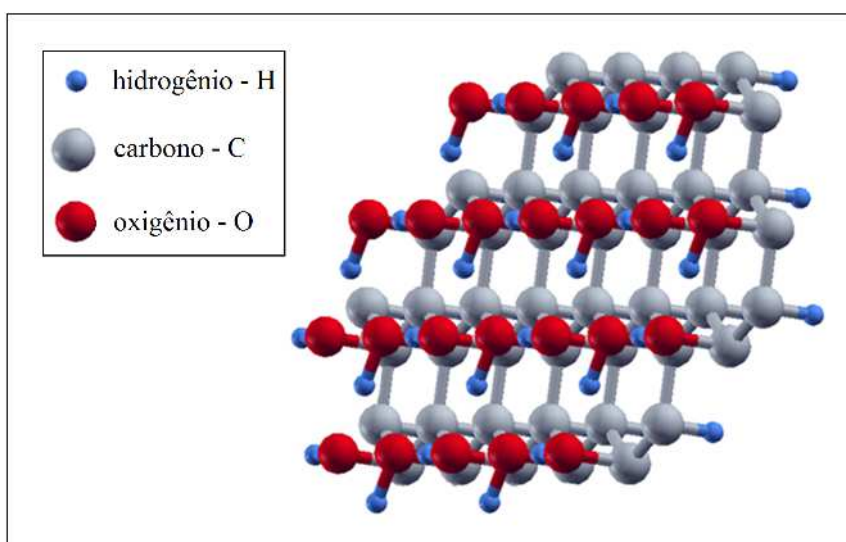


Figura 7.1: Representação da estrutura hexagonal planar do grafeno hidratado.

A partir de agora vamos apresentar o método da hidratação e a estrutura cristalina do grafeno hidratado. Em seguida, será apresentada suas propriedades eletrônicas e estruturais, obtidas através de cálculos de primeiros princípios utilizando o método FP-LAPW, implementado no código WIEN2k.

## 7.2 Hidratação do Grafeno

Nosso mecanismo de hidratação do grafeno é análogo ao da hidrogenação apresentado por (BOUKHVALOV; KATSNELSON; LICHTENSTEIN, 2008), que parte do prin-

cípio que átomos de hidrogênio se ligam aos átomos de carbono de um lado da folha de grafeno e grupos hidroxilas se ligam aos outros átomos de carbono do lado oposto aos do hidrogênio. Assim, é necessário que os carbonos rompa a sua ligação tipo  $\pi$ , hibridizando-se na forma  $sp^3$ . Nesse processo, há um afastamento entre os átomos de carbono devido à interação, ligações  $\sigma$ , dos grupos funcionais.

Para simular o grafeno hidratado utilizamos uma supercélula  $4 \times 4$  com 10 (dez) átomos não equivalentes,  $C_4(H_2O)_2$ . Nesse sistema, os raios atômicos usados para C, O e H foram 0.69 Å, 0.53 Å e 0.30 Å respectivamente. O parâmetro de corte que controla a base usado foi  $RK_{Max} = 3.0$  ( $R$  é o menor raio de muffin-tin e  $K_{Max}$  é número de onda máximo do conjunto da base LAPW) com 450 pontos  $k$  na primeira zona de Brillouin.

### 7.3 Estrutura Cristalina

Assim como o grafeno puro, o grafeno hidratado possui uma estrutura cristalina bidimensional hexagonal, com o comprimento da ligação entre os carbonos (C–C) aumentando de 1.42 Å para  $a = 1.57$  Å, em relação ao grafeno. De acordo com a literatura (BOUKHVALOV; KATSNELSON; LICHTENSTEIN, 2008; SAXENA et al., 2011; WANG; KAXIRAS, 2010), o aumento do comprimento de ligação C–C já era previsto após a funcionalização. A distribuição dos átomos nessa rede, bem como as demais distâncias entre eles podem ser visualizadas na Figura 7.2.

A estrutura cristalina do grafeno hidratado pode ser reproduzida através da célula unitária mostrada na figura 7.2(a), em que

$$\vec{a}_1 = 3a \quad (7.2)$$

$$\vec{a}_2 = a\sqrt{3}. \quad (7.3)$$

As distâncias entre os grupos funcionais adicionados no grafeno respeitam a periodicidade ao longo de uma larga reprodução da célula unitária. Seus valores, conforme a figura 7.2(b), são: C–H = 1.11 Å, C–OH = 1.43 Å e O–H = 1.01 Å.



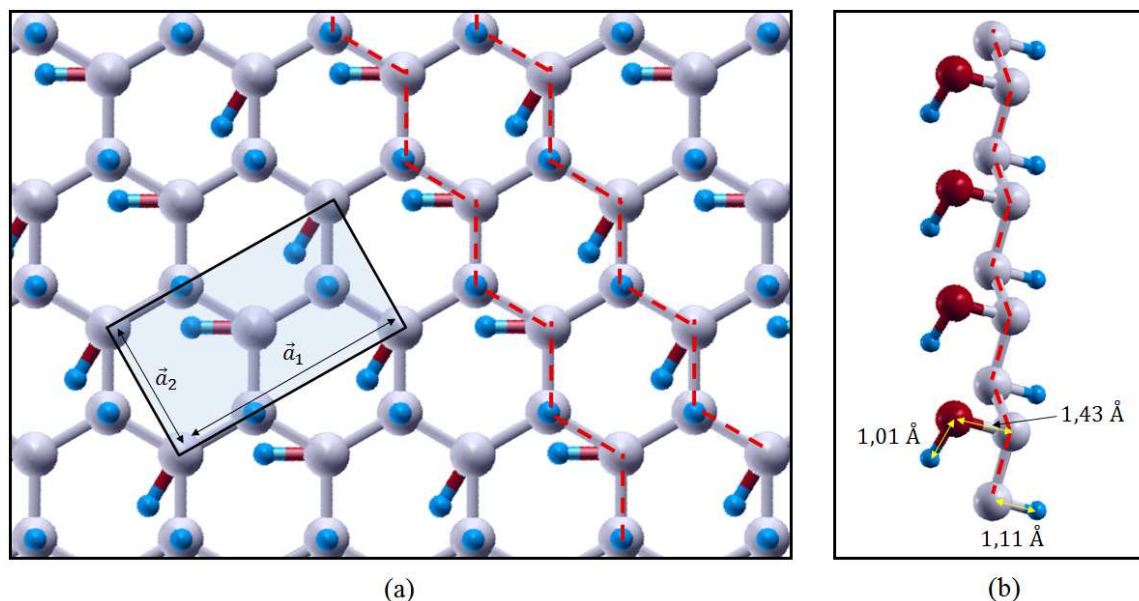


Figura 7.2: Representação detalhada da estrutura hexagonal planar do grafeno hidratado: (a) Observada no plano (001), temos a ilustração da célula unitária (retângulo azul) e a ligação ziguezague dos carbonos onde foi inserido os hidrogênios e grupos hidroxilas (linha pontilhada vermelha). (b) Observada de perfil, temos posição dos átomos num seguimento ziguezague e as distâncias interatômicas.

## 7.4 Estrutura Eletrônica do Grafeno Hidratado

Nesta seção apresentaremos as propriedades eletrônicas obtidas, através de cálculos de primeiros princípios, para a funcionalização do grafeno.

Inicialmente, observamos que, a quimissorção dos grupos funcionais pelos átomos carbonos, leva a configuração de hibridização do tipo  $sp^3$ . Por não possuírem mais os orbitais  $\pi$ , isso resulta numa longa abertura de  $gap$ . Além disso, como as ligações são apenas do tipo  $\sigma$ , a interação dos hidrogênios e grupos hidroxilas com os carbonos é covalente. Esses resultados podem ser visualizados, detalhadamente, com densidade de estados, estrutura de bandas e densidade eletrônica do grafeno hidratado.

### 7.4.1 Densidade de Estados

De acordo com a densidade de estados (DOS) obtida para o grafeno hidratado observamos um  $gap$  de aproximadamente 3 eV na banda de condução, o que conduz a uma transição semimetal-isolante do grafeno puro, como mostrado na Figura 7.3.

As projeções dos orbitais atômicos locais revela que a parte superior da banda de valência reside predominantemente os grupos hidroxilas, seguido dos átomos de

carbono, enquanto que a parte inferior da banda de condução predomina os carbonos seguido dos grupos hidroxilas.

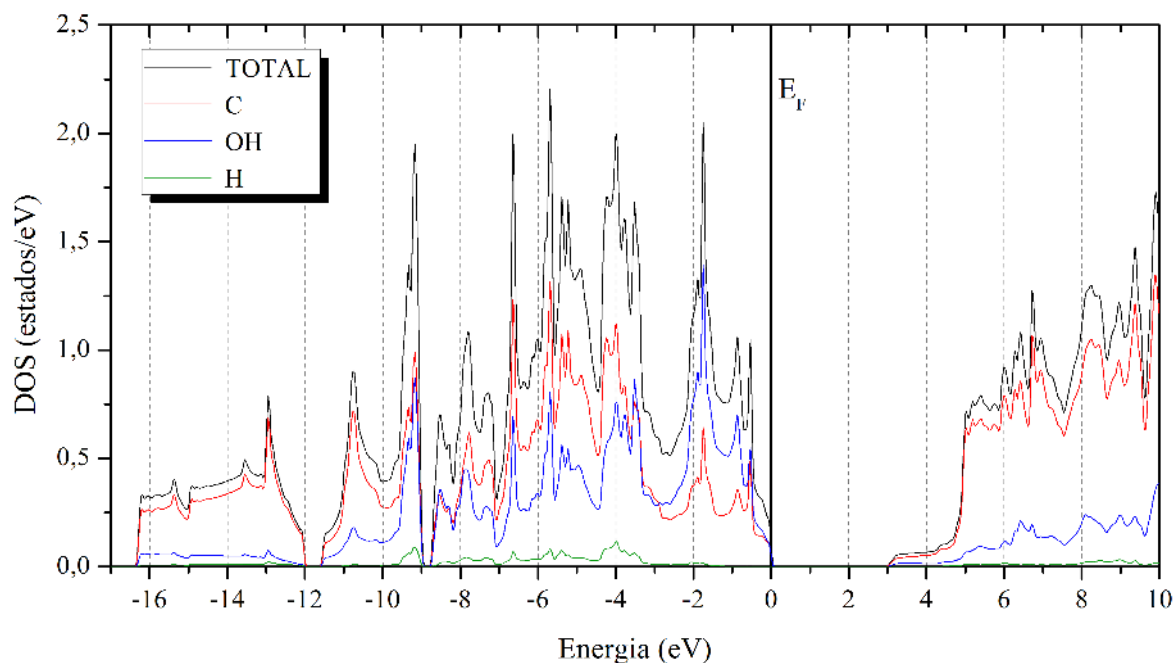


Figura 7.3: Densidade de estados do grafeno hidratado projetada nos orbitais atômicos.

## 7.4.2 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas do grafeno hidratado foi observada ao longo dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin representado na Figura 7.4. A dispersão de energia obtida para o grafeno hidratado pode ser visualizado na Figura 7.5, que também mostra a ocupação dos estados com relação a energia.

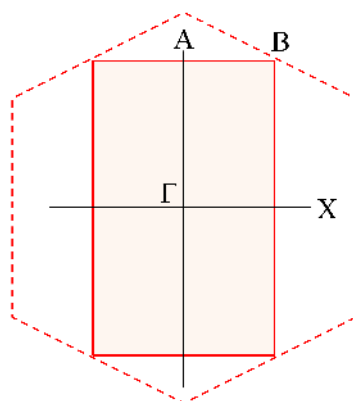


Figura 7.4: Primeira zona de Brillouin do grafeno hidratado (linha vermelha cheia) e primeira zona de Brillouin do grafeno (linha vermelha tracejada).

Na Figura 7.5 vemos que o grafeno hidratado apresenta um gap direto, de  $3,0\text{ eV}$ , localizado no ponto  $\Gamma$ , semelhante ao que acontece com o diamante, caracterizando uma transição semimetal-isolante. Assim, de acordo com a Figura 7.3, a maior contribuição no topo da banda de valência são dos orbitais dos grupos hidroxilas e no vale da banda de condução dos carbonos.

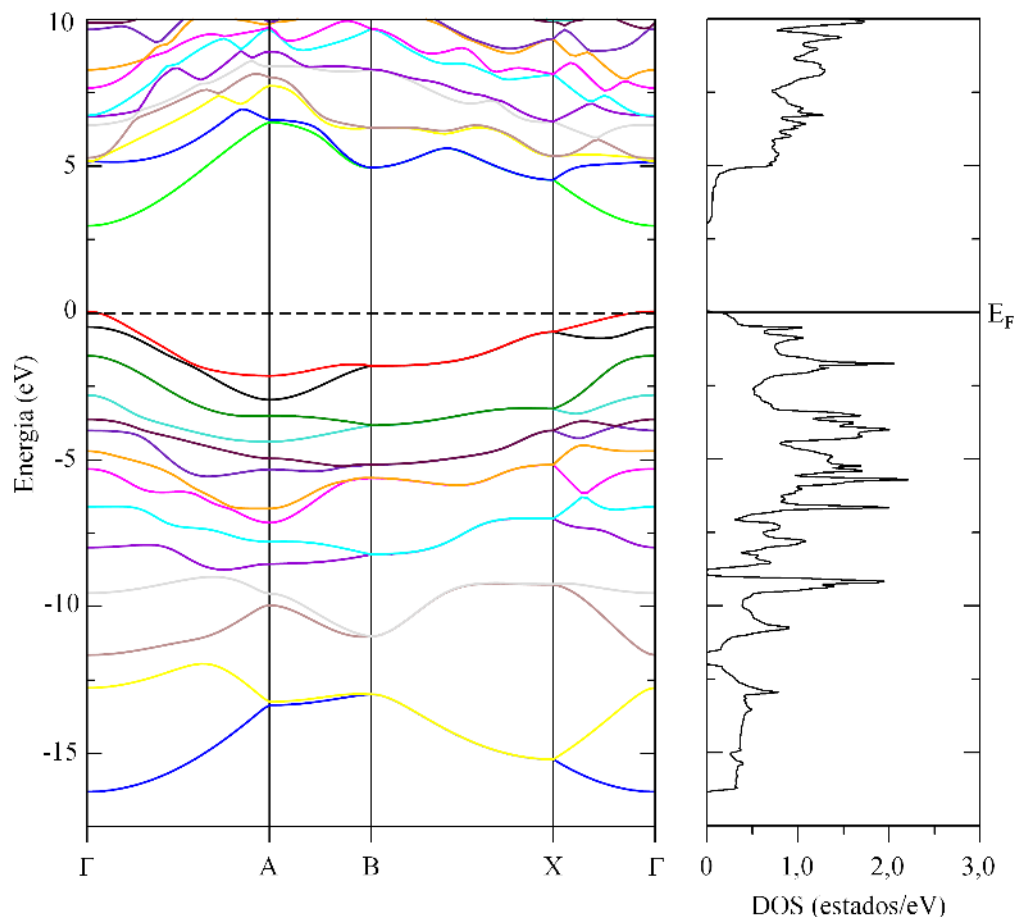


Figura 7.5: Estrutura de bandas (à esquerda) e densidade de estados do grafeno hidratado (à direita).

### 7.4.3 Densidade Eletrônica

Para compreender a natureza de ligação dos grupos hidroxilas calculamos, num plano, sua densidade eletrônica, conforme a Figura 7.6. Observamos que a ligação O–H dos hidroxilas é covalente, o que já era esperado. Além disso, vemos que há interação entre o hidrogênio de um hidroxila e o oxigênio vizinho de outro, fazendo com que os grupos hidroxilas girem  $60^\circ$  em relação a cada interação eletrônica dos hidroxilas, num seguimento ziguezague.

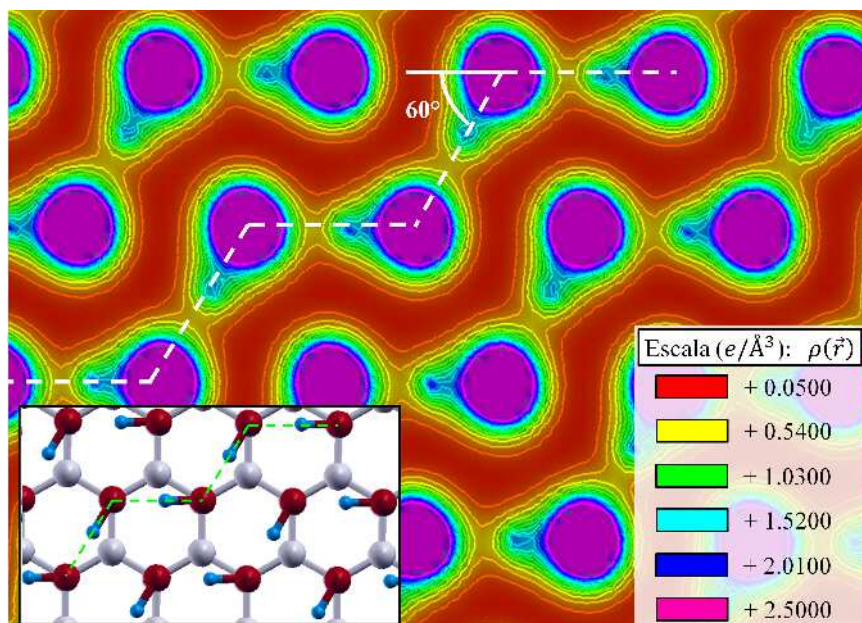


Figura 7.6: Densidade eletrônica no plano dos hidroxilas. Note que os hidroxilas giram  $60^\circ$  num seguimento zigzague com uma concentração de carga relativamente pequena.

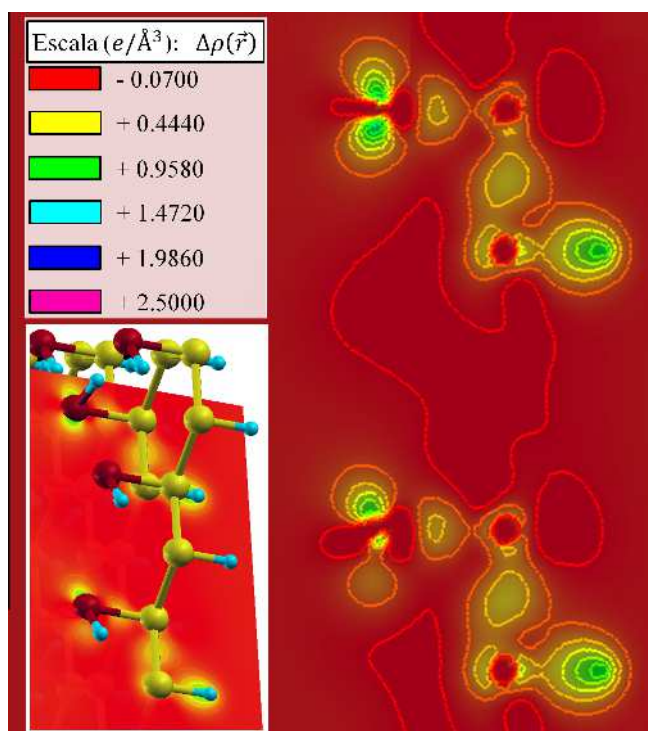


Figura 7.7: Diferença de carga entre as ligações C–OH e C–H.

Os átomos de carbono da célula unitária têm orbitais hibridizados tipo  $sp^3$  que formam ligações covalentes com os átomos de oxigênio de um lado e hidrogênio do outro conforme mostra a diferença de carga (densidade eletrônica do sistema cristalino

menos a superposição da densidade eletrônica por átomo) apresentada na figura 7.7.

O grafeno hidratado pode ser visto como uma junção do grafeno hidrogenado e óxido de grafeno, então, comparando nossos resultados com os da literatura, obtidos para esses dois derivados de grafeno, temos coerência, visto que o grafeno hidrogenado e óxido de grafeno são considerados isolantes, ou semicondutor, com *gap* largo no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin (BOUKHVALOV; KATSNELSON; LICHTENSTEIN, 2008; PASHANGPOUR; GHAFARI, 2013; SAXENA et al., 2011). Entretanto, no nosso caso, a banda de valência toca o nível de Fermi, diferentemente de (WANG; KAXIRAS, 2010).

## 7.5 Novas Possibilidades

Há uma verdadeira corrida mundial para o desenvolvimento de estratégias rápidas e de baixo custo, que sejam capazes de ler o conteúdo do nosso genoma, ou seja, realizar o sequenciamento de DNA. Nesse contexto, uma membrana do grafeno hidratado poderia ser útil para estudos de sequenciamento do DNA em solução iônica, em que a membrana isolante pode ser usada para confinar a corrente eletrônica de tunelamento para as bases de ácidos nucleicos para um sinal facilmente detectável. Existe na literatura um modelo de sequenciamento análogo a esse (BRANTON et al., 2008), cujo mecanismo é apresentado na Figura 7.8.

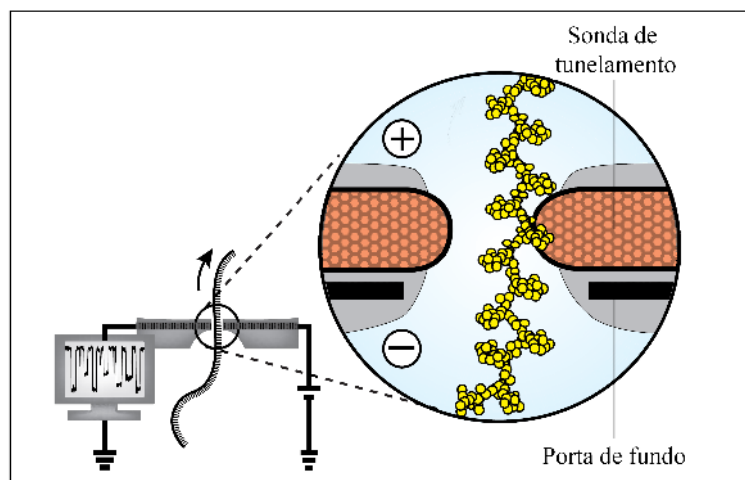


Figura 7.8: Modelo de sequenciamento do DNA usando nanoporos num plano de grafeno funcionalizado. Figura adaptada de (BRANTON et al., 2008).

O esquema de sequenciamento do DNA apresentado na figura acima é relativamente simples: Primeiro, o DNA é conduzido através de um nanoporo funcionalizado



integrado com uma sondas de tunelamento, com um emissor e um coletor, e uma porta de fundo, que permite, ou não, a passagem do DNA. A amplitude das correntes de tunelamento que atravessam os nucleotídeos é esperada para diferenciar cada nucleobase com o DNA eletroforéticamente conduzida através de um nanoporo (segundo o sentido da seta).

Por ser um material inerte, além de fino, flexível e forte, o grafeno com seu caráter isolante (grafeno hidratado, por exemplo), pode também ser útil para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos miniaturizados, em que tanto os componentes condutores quanto os não condutores são baseados em grafeno, seja ele puro ou funcionalizado, conforme o padrão do projeto para o circuito.

Em agosto desse ano, a revista ACS Nano apresentou um novo recorde para transistores a base de grafeno, com 25 GHz de velocidade, impressas em em um substrato flexível (LEE et al., 2013) (Figura 7.9). E ele não é apenas fino e ultrarrápido, mas robusto. O dispositivo ainda funciona mesmo depois de ser embebido em água, e é flexível o suficiente para ser dobrado.

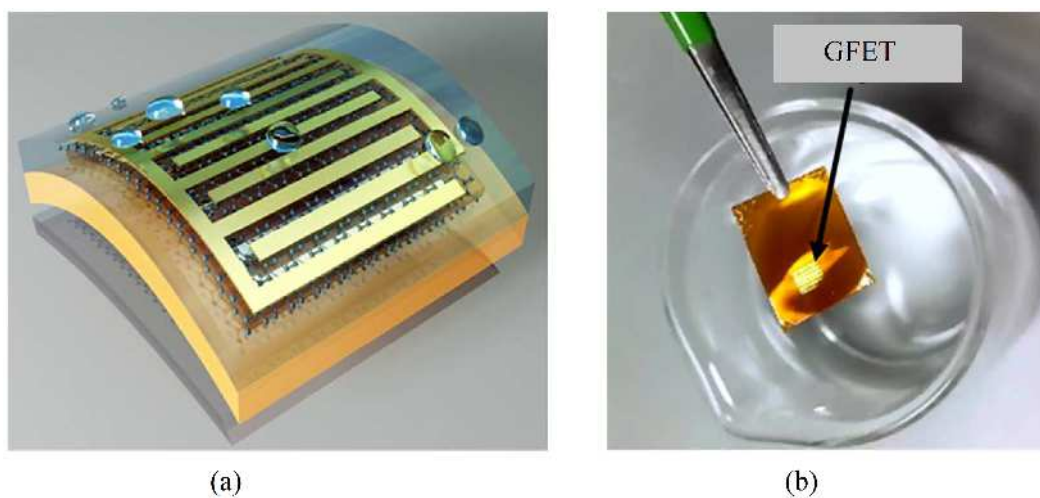


Figura 7.9: Transistor efeito-campo de grafeno (graphene field-effect transistor GFET): (a) Ilustração 3-D do GFET flexível e impermeável. (b) GFET sintetizado em laboratório. Figura adaptada de (LEE et al., 2013).

Esse é um exemplo dos inúmeros trabalhos que já existem sobre o uso das propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno funcionalizado na nanotecnologia. Tanto interesse não é em vão, pois miniaturização de dispositivos eletrônicos traz vantagens além das dimensionais: desperdiça menos energia, aumenta o desempenho e economiza recursos gastos em matéria prima, tornando essa tecnologia mais eficaz e acessível.

# Capítulo 8

## Discussão e Conclusões

Após uma revisão detalhada, sobre métodos aproximativos da resolução da equação de Schrödinger para o problema quântico de muitos corpos interagentes, usamos os códigos computacionais do WIEN2k, implementado com o método FP-LAPW que está baseado na DFT, e realizamos cálculos de primeiros princípios para reproduzir as propriedades eletrônicas do grafeno a partir de sua estrutura cristalina. Os resultados obtidos condizem com a literatura: Em termos da densidade de estados e estrutura de bandas, vimos que o grafeno se comporta como um semimetal, ou semicondutor, de *gap* nulo no ponto  $K$  (denominado ponto de Dirac) da primeira zona de Brillouin, exatamente onde passa o nível de Fermi. Este comportamento, leva ao fato de os elétrons se comportarem como partículas relativísticas, ou seja, como férmions de Dirac, o que confere alta condutividade elétrica ao grafeno. Em termos da densidade eletrônica, vimos que ele possui uma configuração de hibridização  $sp^2$ , em que os orbitais  $p_z$  formam ligações do tipo  $\pi$  e está relacionado com as propriedades eletrônicas e de transporte do grafeno. As ligações do tipo  $\sigma$  fazem um ângulo de  $120^\circ$  e são covalentes, o que fornece ao grafeno alta rigidez.

Em seguida, usando a técnica de funcionalização, adicionamos hidrogênios e grupos hidroxilas em lados opostos da ‘folha’ de grafeno, realizando uma modificação química em sua estrutura cristalina, de modo que a quantidade de átomos adicionados a essa nova rede fosse proporcional à fórmula química dos hidratos de carbono. Esse novo material foi nomeado grafeno hidratado. As propriedades eletrônicas que obtemos para esse material, com o mesmo aparato computacional que foi utilizado para realizar esse procedimento no grafeno puro, foram similares as propriedades eletrônicas encontradas na literatura para outras modificações químicas realizadas no grafeno, como no caso

do grafeno hidrogenado e óxido de grafeno.

Quando analisamos a estrutura eletrônica do grafeno hidratado, observamos que a quimissorção dos grupos funcionais pelos átomos carbonos, leva a uma configuração de hibridização do tipo  $sp^3$ . Com o cálculo da densidade eletrônica foi possível observar que os átomos de hidrogênio que compõe os grupos hidroxilas interagem com os oxigênios mais próximos de seus hidroxilas vizinhos após girarem  $60^\circ$  num seguimento zigzague (Figura 7.6). Por outro lado, como o grafeno hidratado não possui mais os orbitais  $\pi$ , foi possível observar com a densidade de estados e estrutura de bandas, que isso resultou num *gap* direto de  $3,0\text{ eV}$  no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, o que favoreceu uma transição semimetal-isolante para esse material a partir do grafeno puro.

Nesse trabalho, vimos que o grafeno oferece inúmeras formas de aplicações, nas mais variadas áreas do conhecimento. Isso se deve às suas propriedades físicas extraordinárias, jamais vistas em nenhum outro material. Vimos também que modificando sua estrutura cristalina, alteramos também suas propriedades eletrônicas. Fazendo isso de forma controlada, podemos manipula-las e gerar novas possibilidades de aplicações. No nosso caso, identificamos modelos de nanodispositivos que fazem uso de nanomateriais que se assemelham ao grafeno hidratado. Cogitamos com isso que, ele pode ser útil para estudos sequenciamento eletrônico do DNA em soluções iônicas e para construção de dispositivos eletrônicos cada vez mais miniaturizados, porém mais robustos e eficientes, cujos componentes são à base de grafeno, tornando possível ainda, serem transparentes e flexíveis.



# Bibliografia

BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films. *Nature Nanotechnology*, v. 5, p. 574–578, 2010.

BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, v. 8, p. 902–907, 2008.

BAYLEY, H. Holes with an edge. *Nature*, v. 467, p. 164, 2010.

BLAHA, P. et al. *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating*. Austria: Universität Wien, 2001.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, p. 17953–17979, 1994.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Annalen der physik. *Leipzig*, p. 84, 1927.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I.; LICHTENSTEIN, A. I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. *Physical Review B*, v. 77, p. 035427, 2008.

BRANTON, D. et al. The potential and challenges of nanopore sequencing. *Nature Biotechnology*, v. 26, n. 10, p. 1146–1153, 2008.

FARIAS, S. A. de S.; LALIC, M. Discussão do Óxido de níquel em aproximações l(s)da e. *Scientia Plena*, v. 4, n. 11, 2008.

FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, v. 48, p. 73–79, 1928.

FOCK, V. A. Näherungsmethode zur lösung des quantummechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, n. 61, p. 126, 1930.

- GIESE, T. J.; YORK, D. M. Density-functional expansion methods: Evaluation of lda, gga, and meta-gga functionals and different integral approximations. *Journal of Chemical Physics*, v. 133, 2010.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. *Proceedings matemáticos da Cambridge Philosophical Society*, n. 24, p. 111, 1928.
- HOHENBERG, P. C.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. B864–B871, Novembro 1964.
- JANSEN, H. J. F.; FREEMAN, A. J. Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten. *Physical Review B*, v. 30, p. 561–569, Julho 1984.
- KOHN, W. Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, p. 1253–1266, Outubro 1999.
- KOHN, W. S. G.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. A1133–A1138, Novembro 1965.
- KROGH, A. O. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, v. 12, p. 3060–3083, Outubro 1975.
- LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- LEE, I.-H.; MARTIN, R. M. Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 56, n. 12, Setembro 1997.
- LEE, J. et al. 25ghz embedded-gate graphene transistors with high-k dielectrics on extremely flexible plastic sheets. *ACS Nano*, 2013. DOI: 10.1021/nm403487y.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de Bioquímica*. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 1995.
- LIN, Y. M. et al. 100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, v. 327, p. 662, 2010.
- MERCHANT, C. A. et al. Dna translocation through graphene nanopores. *Nano Letters*, v. 10, p. 2915–2921, 2010.
- MOROZOV, S. V. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, v. 100, p. 016602, 2008.

MUKHERJEE, R. et al. Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries. *Acs Nano*, v. 6, n. 9, p. 7867–7878, 2012.

MUNSHI, A. M. et al. Vertically aligned GaAs nanowires on graphite and few-layer graphene: Generic model and epitaxial growth. *Nano Letters*, v. 12, p. 4570–4576, 2012.

NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, v. 320, n. 5881, p. 1308, 2008.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically. *science*, v. 306, p. 366–369, Outubro 2004.

PASHANGPOUR, M.; GHAFFARI, V. Investigation of structural and electronic transport properties of graphene and graphane using maximally localized wannier functions. *Applied Physics*, v. 7, n. 9, 2013.

PAULI, W. E. On the hydrogen spectrum from the standpoint of the new quantum mechanics. *Zeitschrift für Physik*, n. 26, p. 179, 1926.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 7, p. 1396–1396, Fevereiro 1997. Errata.

PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review*, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, Setembro 1992.

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, v. 116, p. 287–294, 1959.

RAMANA, R. S. et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating. *Elsevier*, v. 50, p. 4040–4045, Setembro 2012.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern physics*, n. 23, p. 69, 1951.

SAXENA, S. et al. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Applied Physics Letters*, v. 99, p. 013104, 2011.

SCHNEIDER, G. F. et al. Dna translocation through graphene nanopores. *Nano Letters*, v. 10, p. 3163–3167, 2010.

- SKRIVER, H. L. *The LMTO Method Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*. Berlin: Springer, 1984.
- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, v. 51, p. 846–851, Maio 1937.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. New York: Dover Oublications, 1996.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 542-548, p. 542, 1927.
- WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, v. 71, n. 9, p. 622–634, Maio 1947.
- WAN, L. et al. Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its. *Elsevier*, v. 13, p. 468–475, 2011.
- WANG, W. L.; KAXIRAS, E. Graphene hydrate: theoretical prediction of a new insulating form of graphene. *New Journal of Physics*, v. 12, p. 1–7, 2010.
- WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, v. 8, p. 323–327, 2008.
- YEH, T.-F. et al. Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting. *Materials Today*, v. 16, n. 3, p. 78–84, 2013.
- ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *nature*, v. 438, p. 201–204, 2005.

# Apêndice A

## Solução da Equação de Schrödinger para o Átomo de Hidrogênio

O átomo de hidrogênio é constituído por um elétron e um próton. Logo, temos um problema quântico de dois corpos.

Num átomo monoelétrônico real, um elétron de carga  $e$ , e massa  $m$ ; e um núcleo de carga  $eZ$ , e massa  $M$ , movem-se entorno de um centro de massa fixo, como ilustra a Figura A.1(a).

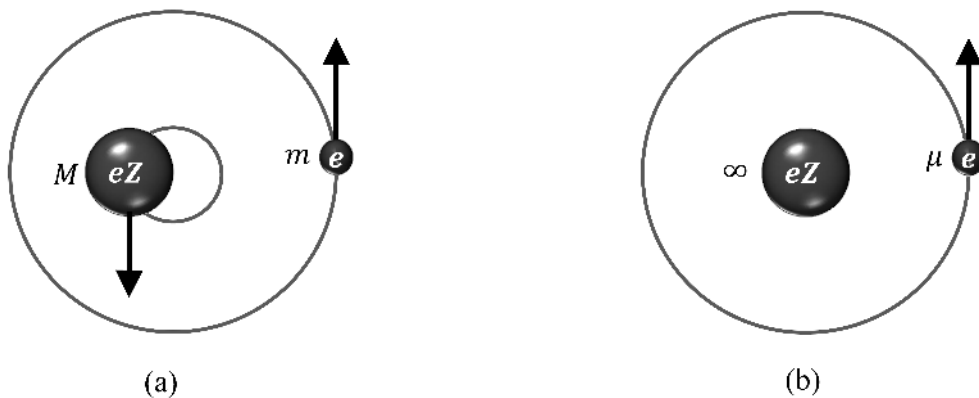


Figura A.1: (a) Modelo atômico real. (b) Modelo atômico equivalente levando.

Considerando que o núcleo é significativamente mais massivo que o elétron, cerca de 2000 vezes, podemos afirmar que o movimento do núcleo é muito mais lento que o movimento do elétron. Assim, podemos considerar que o núcleo não está em movimento com relação ao elétron, esta aproximação é chamada de Aproximação de Born-Oppenheimer, que desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos tratando-os separadamente.

Nesse modelo equivalente, o elétron com massa reduzida  $\mu$  move-se entorno do

núcleo estacionário de massa ‘infinita’, como mostra a Figura A.1(b). Sendo assim, a massa reduzida do sistema se torna:

$$\mu = \frac{mM}{m + M}.$$

Nesse caso, as duas partículas que se movem em torno de um centro de massa fixo, torna-se equivalente a um sistema de somente uma partícula de massa reduzida  $\mu$ , atraída ou repelida por um centro de força localizadas na origem de coordenadas apropriado. Essa força é de natureza conservativa, e é dada por:

$$\vec{F} = -\hat{r} \frac{dV(r)}{dr},$$

onde  $V(r)$  representa o potencial coulombiano associada, e vale:  $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z}{r}$ .

Pela Eq. (2.15) temos:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi = E\psi. \quad (\text{A.1})$$

Para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, Eq. (A.1), para o átomo de hidrogênio temos que observar que, estamos com um problema tri-dimensional, onde a função  $V$  depende da coordenada radial  $r$ . Então, é conveniente trabalharmos com coordenadas polares esféricas  $(r, \theta, \phi)$ , de acordo com a Figura A.2.

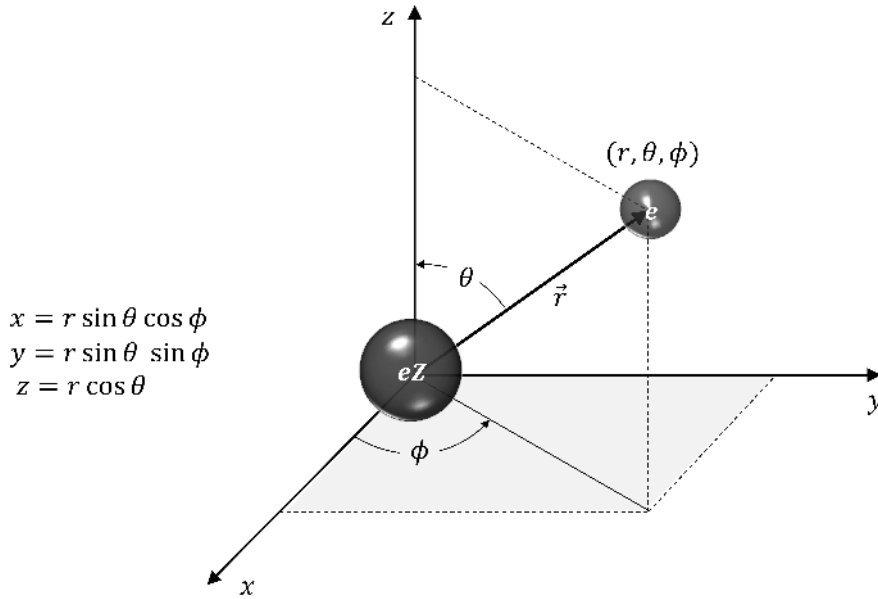


Figura A.2: Representação da interação coulombiana entre o próton e o elétron, aplicando a notação de coordenadas esféricas.

O Laplaciano  $\nabla^2$ , que usaremos para resolver a Eq. (A.1) deverá ser escrito em coordenadas esféricas. Assim,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}.$$

Substituindo esse resultado, na Eq. (A.1) teremos:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + V(r)\psi = E\psi,$$

onde a função de onda  $\psi$  nesse caso é  $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$ . Agora, multiplicando ambos os lados da equação acima por  $-\frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta$  obtemos:

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} - \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \right) V(r)\psi = - \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \right) E\psi$$

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \right) V(r)\psi - \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \right) E\psi$$

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [V(r) - E] \psi. \quad (\text{A.2})$$

Agora vamos reescrever  $\psi$  da seguinte forma:

$$\psi = \psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = R\Theta\Phi. \quad (\text{A.3})$$

Assim, a Eq. (A.2) pode ser escrita como segue

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} R\Theta\Phi \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} R\Theta\Phi \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} R\Theta\Phi = \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [V(r) - E] R\Theta\Phi$$

$$\Theta\Phi \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + R\Phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + R\Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [V(r) - E] R\Theta\Phi.$$

Dividindo ambos os lados dessa última equação por  $R\Theta\Phi$  teremos

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [V(r) - E]. \quad (\text{A.4})$$

Veja que o terceiro termo da esquerda da Eq. (A.4) depende apenas de  $\phi$ , portanto, seu valor comum deverá ser uma constante, que por conveniência chamaremos

de  $-m_l^2$ . Logo,

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m_l^2. \quad (\text{A.5})$$

Substituindo (A.5) na Eq. (A.4) teremos

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - m_l^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left[ V(r) - E \right].$$

Dividindo ambos os lados por  $\sin^2 \theta$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} = \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left[ V(r) - E \right].$$

Separando os termos dependentes de  $r$  e  $\theta$  obtemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left[ V(r) - E \right] &= -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \\ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left[ E - V(r) \right] &= -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Como o membro esquerdo só depende de  $r$ , enquanto o direito só depende de  $\theta$ , concluímos que ambos os lados devem ser iguais a uma constante. Por conveniência adotaremos essa constante como sendo  $l(l+1)$ . Assim, da Eq. (A.6) deduziremos duas novas equações diferenciais ordinárias:

$$-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \quad (\text{A.7})$$

e

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left[ E - V(r) \right] = l(l+1). \quad (\text{A.8})$$

Dessa forma vemos que, a Eq. (A.7) representa a parte angular e a Eq. (A.8) representa a parte radial desse problema.

## A.1 A Solução da Equação em $\phi$

A Eq. (A.5) é uma EDO de segunda ordem, no qual podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m_l^2\Phi = 0.$$



Sua solução é conhecida, e mostrada abaixo:

$$\Phi(\phi) = e^{im_l\phi}. \quad (\text{A.9})$$

Através da figura A.2, note que essa função possui valores idênticos para os pontos  $\phi$  e  $\phi + 2\pi$ . Assim,

$$\begin{aligned} \Phi &= e^{im_l\phi} = e^{im_l(\phi+2\pi)} \\ e^{im_l\phi} &= e^{im_l\phi} e^{im_l2\pi} \\ e^{im_l2\pi} &= 1. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Por outro lado,

$$e^{im_l2\pi} = \cos m_l2\pi + i \sin m_l2\pi. \quad (\text{A.11})$$

Para que a igualdade das Eqs. (A.10) e (A.11) seja verdadeira, faz-se necessário que

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Portanto, a constante  $m_l$  deve ser igual a um número inteiro e ela é chamada de *número quântico magnético*.

## A.2 A Solução da Equação em $\theta$

Multiplicando a Eq. (A.7) por  $-\Theta$  obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \Theta &= -l(l+1)\Theta \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1)\Theta - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \Theta &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Agora vamos fazer a seguinte mudança de variável:  $x = \cos \theta$ . Logo,

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx}$$

$$\frac{d}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dx}.$$

Assim, a eq. (A.12) fica

$$-\frac{\sin \theta}{\sin \theta} \frac{d}{dx} \left( \sin^2 \theta \frac{d\Theta}{dx} \right) + \left( l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0.$$

Veja também que,  $\sin^2 \theta + x^2 = 1$ , de modo que

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m_l^2}{1-x^2} \right] \Theta &= 0 \\ (1-x^2) \frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} + \left[ l(l+1) - \frac{m_l^2}{1-x^2} \right] \Theta &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

A Eq. (A.13) é a equação generalizada de Legendre. Entretanto, as soluções dessa equação diferencial são as funções associadas de Legendre ( $P_l^{m_l}(x)$ ). Ou seja, as soluções da parte angular são os harmônicos esféricos,  $Y(\Phi(\phi)\Theta(\theta))$ , representado por

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \left[ \frac{2l+l(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!} \right]^{1/2} P_{l,m_l}(\cos \theta) e^{im_l\phi}. \quad (\text{A.14})$$

É importante ressaltar que  $l = 0, 1, 2, \dots$ , e é chamado de *número quântico de momento angular*.

### A.3 A Solução da Equação em $r$

Multiplicando a Eq. (A.8) por  $R/r^2$  teremos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) R &= \frac{l(l+1)R}{r^2} \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) R - \frac{l(l+1)R}{r^2} &= 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

As soluções da Eq. (A.15) são as funções de Laguerre. É ela que vai determinar os possíveis valores de energia, e tem soluções matemáticas para qualquer valor de  $l(l+1)$ . Só que, dessas soluções, poucas tem significado físico. Para ter significado físico é necessário que  $\Theta(\theta)$  seja finito quando,  $\theta \rightarrow 0$  e  $\theta \rightarrow \pi$ . Dessa forma teremos

$$R_n(r) = -\frac{2^{3/2}}{(na)^{3/2}} e^{1/2\rho} \rho^l L_{2l+1}^{n+1}(\rho),$$

com

$$L_{2l+1}^{n+1}(\rho) = \left[ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \sum_j^{n-l-1} (-1)^{j+1} \frac{[(n+1)!]^2 \rho^j}{(n-l-1-j)!(2l+1+j)!j!}.$$

A quantidade  $n$  é chamada de *número quântico principal* e assume  $n = 1, 2, 3, \dots$

## A.4 A Solução Geral

De acordo com a Eq. (A.3), a solução geral da equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio é:

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = R_n(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi). \quad (\text{A.16})$$

Assim, com os resultados encontrados nas equações (A.9), (A.14) e (A.16), podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = -\frac{2^{3/2}}{(na)^{3/2}} e^{1/2\rho} \rho^l L_{2l+1}^{n+1}(\rho) \left[ \frac{2l+l(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!} \right]^{1/2} P_{l,m_l}(\cos\theta) e^{im_l\phi} \quad (\text{A.17})$$

Salientando que:

$n = 1, 2, 3, \dots$  é o número quântico principal;

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$  é o número quântico de momento angular;

$m_l = l, -l+1, \dots, l-1, l$  é o número quântico magnético.

# Apêndice B

## O Princípio Variacional

Suponha que queiramos calcular a energia do estado fundamental  $E_0$  para um sistema descrito pelo Hamiltoniano  $\hat{H}$ , e que somos incapazes de resolver a equação de Schroedinger independente do tempo, mesmo na forma simplificada da Eq. (2.49). Se escolhermos uma função de onda normalizada  $|\psi\rangle$  qualquer, podemos levar em conta o seguinte teorema:

**Teorema:** *Qualquer que seja o estado dinâmico  $|\psi\rangle$  do sistema físico descrito por  $\hat{H}$ , o valor médio de sua energia será igual ou maior do que a energia  $E_0$  do estado fundamental  $|\psi_0\rangle$ .*

**Prova:**

Pela Eq. de Schrödinger temos

$$\hat{H} |\psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Uma vez que as autofunções (desconhecidas) de  $\hat{H}$  formam um conjunto completo, podemos expressar  $|\psi\rangle$  como sendo uma combinação linear delas:

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Mas  $|\psi\rangle$  é normalizada (ou seja,  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ ), logo

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} C_{\alpha}^* C_{\beta} \langle\psi_{\alpha}|\psi_{\beta}\rangle = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2, \quad (\text{B.3})$$

isso assumindo que as autofunções são ortonormais, ou seja

$$\langle\psi_{\alpha}|\psi_{\beta}\rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{B.4})$$

Assim, vemos que  $0 \leq |C_\alpha| \leq 1$ . Logo,

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle C_{\alpha}^* C_{\beta} \quad (\text{B.6})$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} E_{\beta} \langle \psi_{\alpha} | \psi_{\beta} \rangle C_{\alpha}^* C_{\beta} \quad (\text{B.7})$$

$$= \sum_{\alpha} E_{\alpha} |C_{\alpha}|^2. \quad (\text{B.8})$$

Essa relação é exata, e  $E$  trata-se de uma soma ponderada de energias para qualquer estado  $|\psi_{\alpha}\rangle$ . Mas a energia do estado fundamental é, por definição, o menor autovalor, então,  $E_0 \leq E_{\alpha}$ , para qualquer estado  $|\psi_{\alpha}\rangle$ . Isso significa que

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \geq E_0 \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 = E_0 \quad (\text{B.9})$$

ou seja, para o estado fundamental

$$E \geq E_0. \quad (\text{B.10})$$

# Apêndice C

## Dedução da Equação de Hartree-Fock

Tomando o funcional dos orbitais moleculares, Eq. (2.71), para Eq. (2.66) temos que

$$E[\{\chi_i\}] = \sum_i^n \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \quad (\text{C.1})$$

Esse funcional está sujeito ao vínculo (dado pelo delta de Kronecker) de que os spins orbitais permaneçam ortonormalizados, ou seja,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{C.2})$$

Uma forma de se incluir esta condição de vínculo é através dos multiplicadores indeterminados de Lagrange,  $\varepsilon_{ij}$ , que consiste em minimizar a energia  $E[\{\chi_i\}]$ , com relação aos orbitais  $\chi_i$ , então, obtém-se um novo funcional:

$$\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = E[\{\chi_i\}] - \sum_j^n \sum_i^n \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (\text{C.3})$$

Os funcionais  $E[\{\chi_i\}]$  e  $\mathcal{L}[\{\chi_i\}]$  são reais. Assim, de acordo com notação de Dirac<sup>1</sup> teremos:

$$\sum_j^n \sum_i^n \varepsilon_{ij} \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \left[ \sum_j^n \sum_i^n \varepsilon_{ij} \langle \chi_i | \chi_j \rangle \right]^* = \sum_j^n \sum_i^n \varepsilon_{ji} \langle \chi_j | \chi_i \rangle. \quad (\text{C.4})$$

---

<sup>1</sup>Na notação Bra-ket (ou notação de Dirac), os termos entre colchetes,  $\varepsilon_{ij}$  e  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle$ , da Eq. (C.4) podem ser escritos como seguem:

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ji}, \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle^* = \langle \chi_j | \chi_i \rangle$$

Sujeitando cada um dos spins-orbitais a uma pequena variação, tal que,

$$\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta\chi_i \quad (\text{C.5})$$

e de modo que, o funcional  $E[\{\chi_i\}]$  sofra uma variação de primeira ordem,  $\delta E[\{\chi_i\}]$ , definimos a variação de  $\delta\mathcal{L}[\{\chi_i\}]$  como sendo a menor possível, ou seja, zero. Assim,

$$\delta\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = \delta E[\{\chi_i\}] - \sum_j^n \sum_i^n \varepsilon_{ij} \delta\langle\chi_i|\chi_j\rangle = 0 \quad (\text{C.6})$$

Expandindo o termo  $\delta E[\{\chi_i\}]$  dessa equação, e levando em conta a Eq. (C.1), teremos:

$$\begin{aligned} \delta E[\{\chi_i\}] &= \delta \left\{ \sum_i^n \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_i\rangle + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n \langle\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle - \langle\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i\rangle \right\} \\ &= \sum_i^n \delta \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_i\rangle + \delta \left[ \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n \langle\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle \right] - \delta \left[ \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n \langle\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i\rangle \right] \\ &= \sum_i^n \delta \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_i\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n (\langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle + \langle\chi_i\delta\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle + \langle\chi_i\chi_j|\delta\chi_i\chi_j\rangle + \langle\chi_i\chi_j|\chi_i\delta\chi_j\rangle) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n (\langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle + \langle\chi_i\delta\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle + \langle\chi_i\chi_j|\delta\chi_j\chi_i\rangle + \langle\chi_i\chi_j|\chi_j\delta\chi_i\rangle) \\ &= \sum_i^n \delta \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_i\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n (2\langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle + 2\langle\chi_i\chi_j|\delta\chi_i\chi_j\rangle) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_j^n \sum_i^n (2\langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle + 2\langle\chi_i\chi_j|\delta\chi_j\chi_i\rangle) \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

$$= \sum_i^n \delta \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_i\rangle + \sum_j^n \sum_i^n (\langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle - \langle\chi_i\chi_j|\delta\chi_j\chi_i\rangle) \quad (\text{C.8})$$

$$= \sum_i^n \delta \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_i\rangle + \sum_j^n \sum_i^n \delta (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ji}) \quad (\text{C.9})$$

Devido a indistinguibilidade dos elétrons e ao fato de que os índices  $i$  e  $j$  assumam os mesmos valores, consideramos  $\langle\delta\chi_\alpha\chi_\beta|\chi_\alpha\chi_\beta\rangle = \langle\chi_\alpha\delta\chi_\beta|\chi_\alpha\chi_\beta\rangle$  e  $\langle\chi_\alpha\chi_\beta|\delta\chi_\alpha\chi_\beta\rangle = \langle\chi_\alpha\chi_\beta|\chi_\alpha\delta\chi_\beta\rangle$  para chegar na Eq. (C.7). Além do mais, definimos  $\langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle = \hat{J}_{ij}$

e  $\langle \chi_i \chi_j | \delta \chi_j \chi_i \rangle = \widehat{K}_{ji}$ . Daí, Substituindo a Eq. (C.9) na Eq. (C.6) vemos que,

$$\sum_i^n \delta \langle \chi_i | \widehat{h} | \chi_i \rangle + \sum_j^n \sum_i^n \delta \left( \widehat{J}_{ij} - \widehat{K}_{ji} \right) - \sum_j^n \sum_i^n \varepsilon_{ij} \delta \langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0. \quad (\text{C.10})$$

Podendo ser escrito como segue:

$$\int \delta \chi_i^*(\vec{x}_1) \left[ \widehat{h} \chi_i(\vec{x}_1) + \sum_j^n \left( \widehat{J}_j - \widehat{K}_j \right) \chi_i(\vec{x}_1) - \sum_j^n \varepsilon_{ij} \chi_j(\vec{x}_1) \right] d(\vec{x}_1) = 0. \quad (\text{C.11})$$

Assim, para que isso seja verdade, devemos ter

$$\widehat{h} \chi_i(\vec{x}_1) + \sum_j^n \left( \widehat{J}_j - \widehat{K}_j \right) \chi_i(\vec{x}_1) = \sum_j^n \varepsilon_{ij} \chi_j(\vec{x}_1), \quad (\text{C.12})$$

$$\left[ \widehat{h} + \sum_j^n \left( \widehat{J}_j - \widehat{K}_j \right) \right] \chi_i(\vec{x}_1) = \sum_j^n \varepsilon_{ij} \chi_j(\vec{x}_1), \quad (\text{C.13})$$

Os termos entre colchetes<sup>2</sup> foi definido na seção 2.4, Eq.(2.73), como sendo o operador de Fock,  $\widehat{F}$ , ou seja

$$\widehat{F} = \widehat{h} + \sum_j^n \left( \widehat{J}_j - \widehat{K}_j \right) \quad (\text{C.14})$$

Assim, a equação acima fica

$$\widehat{F} \chi_i(\vec{x}_1) = \sum_j^n \varepsilon_{ij} \chi_j(\vec{x}_1) \quad (\text{C.15})$$

Agora, vamos simplificar a equação (C.15) através de uma transformação unitária<sup>3</sup>  $\mathbf{U}$ . Para isso, vamos consideremos um novo conjunto de spin-orbitais, de modo que eles possuam a seguinte forma:

$$\chi'_i(\vec{x}_1) = \sum_j^n \chi_j(\vec{x}_1) U_{ji} \quad (\text{C.16})$$

onde  $U_{ij}$  é um elemento da matriz unitária  $\mathbf{U}$ , e sua transformação inversa é

$$\chi_i = \sum_j^n \chi'_j U_{ji}^\dagger \quad (\text{C.17})$$

---

<sup>2</sup>Os três termos entre colchetes,  $\widehat{h}$ ,  $\widehat{J}_j$  e  $\widehat{K}_j$ , são respectivamente hamiltoniano de um elétron no campo produzido pelos núcleos, o operador de Coulomb e o operador de troca, conforme as equações (2.74), (2.75) e (2.76).

<sup>3</sup>Essa matriz unitária  $\mathbf{U}$  deve satisfazer:

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$$

sendo  $\mathbf{U}^\dagger$  a matriz transposta conjugada de  $\mathbf{U}$ .



Suponhamos que temos um determinante de Slater, similar a Eq. (2.57), construído a partir desse novo conjunto de spin-orbitais:

$$\Phi_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\mathbf{A}] \quad (\text{C.18})$$

onde  $\mathbf{A}$  é a matriz construída a partir dos spin-orbitais originais:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{C.19})$$

Considere agora a matriz  $\mathbf{A}'$  construído a partir do conjunto  $\chi'_i$  spin-orbitais:

$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} \chi'_1(\vec{x}_1) & \chi'_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_1) \\ \chi'_1(\vec{x}_2) & \chi'_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi'_1(\vec{x}_N) & \chi'_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{C.20})$$

De acordo com a Eq. (C.16) vemos que,  $\mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U}$  e portanto, o determinante de Slater construído a partir do conjunto de  $\chi'_i$  pode ser escrita como:

$$\Phi'_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\mathbf{A}'] = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\mathbf{A}\mathbf{U}] = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\mathbf{A}] \det[\mathbf{U}]. \quad (\text{C.21})$$

Nossa transformação é unitária, assim,  $|\mathbf{U}| = e^{i\gamma}$ , onde  $\gamma \in \mathbb{R}$ . Podemos dizer que,  $\Phi_S$  e  $\Phi'_S$ , equações (C.18) e ((C.21)), diferem por um fator de fase. Entretanto, observáveis físicos envolvem o módulo quadrado da função de onda, deste modo  $\Phi_S$  e  $\Phi'_S$  se tornam equivalentes.

Agora vamos considerar o efeito de uma transformação unitária dos spins-orbitais sobre o operador de Fock, Eq. (C.14). Faremos isso independentemente para cada termo, levando em consideração as equações (2.74), (2.75) e (2.76):

- Para  $\hat{h}' \chi'_i(\vec{x}_1)$ :

Analogamente ao termo  $\hat{h} \chi_i(\vec{x}_1)$  da Eq. (2.74) temos:

$$\hat{h}' |\chi'_i\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] |\chi'_i\rangle \quad (\text{C.22})$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\langle \chi'_i | \hat{h}' | \chi'_i \rangle &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \langle \chi'_i | \chi'_i \rangle \\
&= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \\
&= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (C.23)
\end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\hat{h}' | \chi'_i \rangle &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] | \chi'_i \rangle \\
\hat{h}' | \chi'_i \rangle &= \hat{h} | \chi_i \rangle. \quad (C.24)
\end{aligned}$$

- Para  $\hat{J}_j' \chi'_i(\vec{x}_1)$ :

Analogamente ao termo  $\hat{J}_j \chi_i(\vec{x}_1)$  da Eq. (2.75) temos:

$$\begin{aligned}
\hat{J}_j' | \chi'_i \rangle &= \left\{ \int |\chi'_i(\vec{x}_2)|^2 \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] d(\vec{x}_2) \right\} | \chi'_i \rangle \\
&= \left\{ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi'_i(\vec{x}_2) d(\vec{x}_2) \right\} | \chi'_i \rangle \\
&= \sum_j^n \sum_k^n U_j^* U_k \left\{ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_k(\vec{x}_2) d(\vec{x}_2) \right\} | \chi'_i \rangle \\
&= \left\{ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_i(\vec{x}_2) d(\vec{x}_2) \right\} | \chi'_i \rangle \\
&= \left\{ \int |\chi_i(\vec{x}_2)|^2 \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] d(\vec{x}_2) \right\} | \chi'_i \rangle \\
&= \hat{J}_j | \chi_i \rangle. \quad (C.25)
\end{aligned}$$

- Para  $\widehat{K}'_j \chi'_i(\vec{x}_1)$ :

Analogamente ao termo  $\widehat{K}'_j \chi'_i(\vec{x}_1)$  da Eq. (2.76) temos:

$$\begin{aligned}
\widehat{K}'_j |\chi_i\rangle &= \left\{ \int \chi'_j{}^*(\vec{x}_2) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi'_i(\vec{x}_2) d(\vec{x}_2) \right\} |\chi'_i\rangle \\
&= \sum_j^n \sum_k^n U_j^* U_k \left\{ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_k(\vec{x}_2) d(\vec{x}_2) \right\} |\chi_i\rangle \\
&= \left\{ \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \chi_i(\vec{x}_2) d(\vec{x}_2) \right\} |\chi_i\rangle \\
&= \widehat{K}_j |\chi_i\rangle.
\end{aligned} \tag{C.26}$$

Das igualdades<sup>4</sup> (C.24), (C.25) e (C.26) vemos que o operador de Fock,  $\widehat{F}$ , é invariante sob uma transformação unitária dos spin-orbitais. Assim,

$$\widehat{F} |\chi_i\rangle = \widehat{F}' |\chi'_i\rangle. \tag{C.27}$$

Vamos dá ênfase agora aos multiplicadores de Lagrange,  $\varepsilon_{ij}$ , que são elementos de uma matriz hermitiana. Para isso, veja que podemos reescrever a Eq. (C.15) como segue:

$$\widehat{F} |\chi_i\rangle = \sum_j^n \varepsilon_{ij} |\chi_j\rangle \tag{C.28}$$

$$\langle \chi_k | \widehat{F} |\chi_i\rangle = \sum_j^n \varepsilon_{ij} \langle \chi_k | \chi_j\rangle = \varepsilon_{ik} \tag{C.29}$$

Assim, teremos:

$$\langle \chi'_k | \widehat{F} |\chi'_i\rangle = \varepsilon'_{ik} = \sum_j^n \sum_l^n U_{ki}^* \varepsilon_{jl} U_{lj} \tag{C.30}$$

$$= \mathbf{U}^\dagger \varepsilon \mathbf{U}, \tag{C.31}$$

Onde  $\varepsilon$  é uma matriz hermitiana, (podendo ser diagonalizada por meio de uma

---

<sup>4</sup>Para chegar as igualdades (C.24), (C.25) e (C.26) usamos o fato de que,

$$\sum_j^n \sum_k^n U_j^* U_k = (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{jk} = \delta_{jk}$$

para mostrar que o operador de Fock é invariante sob uma transformação unitária.

transformação unitária), que pode ser escolhida para expressar as equações Hartree-Fock, Eq. (C.15), no conjunto dos spin-orbitais obtidos pela Equação (C.16), em que  $U$  diagonaliza a matriz dos multiplicadores de Lagrange,  $\varepsilon_{ij}$ . Os elementos dessa matriz podem ser obtidos da na forma  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$ . Assim, a Eq. (C.15) pode ser escrito na forma:

$$\widehat{F} |\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle \quad (\text{C.32})$$

ou seja,

$$\widehat{F} \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) \\ \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_3(\vec{x}_1) \\ \vdots \\ \chi_N(\vec{x}_1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) \\ \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_3(\vec{x}_1) \\ \vdots \\ \chi_N(\vec{x}_1) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.33})$$

Assim, encontramos os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} \widehat{F} \chi_1(\vec{x}_1) &= \varepsilon_1 \chi_1(\vec{x}_1) \\ \widehat{F} \chi_2(\vec{x}_1) &= \varepsilon_2 \chi_2(\vec{x}_1) \\ \widehat{F} \chi_3(\vec{x}_1) &= \varepsilon_3 \chi_3(\vec{x}_1) \\ &\vdots = \vdots \\ \widehat{F} \chi_N(\vec{x}_1) &= \varepsilon_N \chi_N(\vec{x}_1) \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

Essas equações, são as *equações canônicas de Hartree-Fock*, e os spin-orbitais obtidos como solução por meio dela são chamados de *spin-orbitais canônicos*.

# Apêndice D

## Representação dos termos da Eq. (2.83)

Os termos da esquerda da Eq. (2.83),  $\mathbf{FC}$ , devem ser escrito como

$$\mathbf{FC} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{pmatrix} \quad (\text{D.1})$$

$$= \begin{pmatrix} (F_{11}C_{11} + F_{12}C_{21} + \cdots) & (F_{11}C_{12} + F_{12}C_{22} + \cdots) & \cdots & (F_{11}C_{1m} + F_{12}C_{2m} + \cdots) \\ (F_{21}C_{11} + F_{22}C_{21} + \cdots) & (F_{21}C_{12} + F_{22}C_{22} + \cdots) & \cdots & (F_{21}C_{1m} + F_{22}C_{2m} + \cdots) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (F_{m1}C_{11} + F_{m2}C_{21} + \cdots) & (F_{m1}C_{12} + F_{m2}C_{22} + \cdots) & \cdots & (F_{m1}C_{1m} + F_{m2}C_{2m} + \cdots) \end{pmatrix}. \quad (\text{D.2})$$

Os termos da direita<sup>1</sup>,  $\mathbf{SC}_\varepsilon$ , devem ser escrito como:

$$\mathbf{SC}_\varepsilon = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{m1} & S_{m2} & \cdots & S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_m \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

$$= \begin{pmatrix} (S_{11}C_{11} + S_{12}C_{21} + \cdots) & (S_{11}C_{12} + S_{12}C_{22} + \cdots) & \cdots & (S_{11}C_{1m} + S_{12}C_{2m} + \cdots) \\ (S_{21}C_{11} + S_{22}C_{21} + \cdots) & (S_{21}C_{12} + S_{22}C_{22} + \cdots) & \cdots & (S_{21}C_{1m} + S_{22}C_{2m} + \cdots) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (S_{m1}C_{11} + S_{m2}C_{21} + \cdots) & (S_{m1}C_{12} + S_{m2}C_{22} + \cdots) & \cdots & (S_{m1}C_{1m} + S_{m2}C_{2m} + \cdots) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_m \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

$$= \begin{pmatrix} \varepsilon_1 (S_{11}C_{11} + S_{12}C_{21} + \cdots) & \varepsilon_2 (S_{11}C_{12} + S_{12}C_{22} + \cdots) & \cdots & \varepsilon_m (S_{11}C_{1m} + S_{12}C_{2m} + \cdots) \\ \varepsilon_1 (S_{21}C_{11} + S_{22}C_{21} + \cdots) & \varepsilon_2 (S_{21}C_{12} + S_{22}C_{22} + \cdots) & \cdots & \varepsilon_m (S_{21}C_{1m} + S_{22}C_{2m} + \cdots) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_1 (S_{m1}C_{11} + S_{m2}C_{21} + \cdots) & \varepsilon_2 (S_{m1}C_{12} + S_{m2}C_{22} + \cdots) & \cdots & \varepsilon_m (S_{m1}C_{1m} + S_{m2}C_{2m} + \cdots) \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

---

<sup>1</sup>Vale lembrar que  $\varepsilon$  é a matriz diagonal cujos elementos são as energias orbitais  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, m$ ).