

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ADRIANE DA SILVA REIS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
DA POLIANILINA POR CÁLCULOS DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Manaus - AM
2016



ADRIANE DA SILVA REIS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
DA POLIANILINA POR CÁLCULOS DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Hidembergue Ordozgoith da Frota

Manaus - AM
Novembro, 2016

© *Todos os direitos autorais reservados.*

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

R375e Reis, Adriane da Silva
Estudo das propriedades eletrônicas da polianilina por cálculos de primeiros princípios / Adriane da Silva Reis. 2016
104 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Hidembergue Ordozgoith da Frota
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Polianilina. 2. DFT. 3. Estrutura eletrônica. 4. ab-initio. I. Frota, Hidembergue Ordozgoith da II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

ADRIANE DA SILVA REIS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
DA POLIANILINA POR CÁLCULOS DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Professor Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Presidente

Professor Dr. Edgar Aparecido Sanches
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)- Membro

Professor Dr. Leandro Aparecido Pocrifka
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)- Membro

Aprovado em 18 de Novembro de 2016.

Local da defesa: Auditório Prof. José Leitão, Bloco do Departamento de Física, Setor Norte, *Campus* da Universidade Federal do Amazonas - Manaus.

*A minha querida mãe e irmã.
(In memoriam.)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, como principal agente de tudo isto à minha querida mãe, é claro! Nada que esteja escrito aqui de fato se compara ao quanto sou grata a ela, mas sempre me disseram que é “importante tentar”. Agradeço à minha mãe por ter criado a mim e aos meus irmãos, e quando não mais possível foi, meus irmãos me criaram. Então, meus irmãos, quero a agradece-los por sempre incentivarem meus estudos e meus sonhos, e dizer aqui, que se um dia houve pessoas que acreditaram que eu seria capaz de fazer qualquer coisa que quisesse, foram eles (mais do que eu mesma).

Muitas dúvidas me levaram onde hoje me encontro, a maior parte delas já se foi, mas é claro que ainda restam muitas. A maior dúvida vivida por mim foi a de estudar Física, dentre tantas opções que tive, embora intimamente sempre soube que deveria seguir por este caminho. Não foi fácil, nem de longe! Mas, ao final da graduação, percebi que concluí uma etapa e queria me aventurar em outros campos... Conclusão: mestrado! Tantas incertezas ao começar o mestrado, alguns arrependimentos, muitas coisas deram errado, outras grandiosamente certo... Então aqui me encontro pensando em uma forma de agradecer a todos que me acompanharam durante meu processo de formação acadêmica.

Começando pelos amigos, queria expressar minha gratidão aos que sempre me ajudaram de todas as formas possíveis ao longo dos anos (graduação+pós-graduação): Adriano Silva, Adriano Carolino, Cássio Maciel, Douglas Gonçalves, Joelma Maria, Sra. Meg Caroliny, Paola Araújo, Marcos Oliveira, Henrique Pecinato e Paulo Roberto. Estes são amigos que apesar de todos os pesares espero ter por todo tempo que me for concedido.

Aos amigos que se encontram na categoria de irmãos: Yara Santos e Adriano Carolino. À Yara, queria dizer que tudo que você me disse durante todos esses mil anos em que nos conhecemos, sempre foi acreditado por mim, e por mais que não concordasse muitas vezes, sempre refletia e notava que na verdade era apenas preocupação para que eu sempre pudesse fazer as melhores escolhas. Ao meu amigo “Carol”: quero que saiba que toda a sua ajuda foi de extrema importância, e que todos os momentos bons e ruins pelo quais passamos fortaleceram nossa amizade... Agradeço de coração.

Aos amigos que não são mais de convívio habitual, mas que sempre lembro com carinho: Cleverton Dias, João Carlos, Niniv Mendonça, Paulo Costa, Maurício Mesquita, Quézia Cristina, Bruna Maciel, Orleilson Ferreira, Patrícia Costa e Adriane Brito. Saibam que, de alguma forma, vocês desempenharam um papel muito importante em minha vida.

Agradeço ainda às minhas grandes amigas Katrine Paiva e Lilian Oliveira, por estarem sempre por perto, mesmo às vezes estando longe, e fazendo-se presentes em alguns momentos bem difíceis... Há quem diga que o cão é o melhor amigo do homem. Desta forma queria agradecer também à minha baby, Anabele, por todas as vezes em que eu estava extremamente estressada e ela trazia seu pequeno osso para me forçar a brincar de cabo de força.

Na categoria de pessoas externas ao convívio habitual, quero agradecer de coração à professora Andrea Pacheco, com quem pude aprender bastante, apesar de todas as broncas recebidas (merecidamente). Ela sempre trabalhou para que eu pudesse obter crescimento pessoal e profissional.

Desejo a todos os amigos que citei e aos que por algum motivo esqueci, todas as coisas boas da vida! Vocês nunca serão esquecidos e estarão sempre comigo.

Começando os agradecimentos aos membros do Departamento de Física, gostaria de agradecer a todos os professores que fizeram parte da minha formação acadêmica, sem exceções! E agradecer pelos bons e pelos maus ensinamentos e por me mostrar ainda o tipo que profissional que quero ser e o tipo que não quero me tornar. Especialmente, gostaria de agradecer profundamente ao professor Mircea Galiceanu, com quem trabalhei cerca de dois anos enquanto ainda aluna da graduação. Durante este período aprendi muitas coisas úteis, boa parte pude observar e aprender com ele.

Ao professor Hidembergue Ordozgoith da Frota, por dois anos de muito aprendizado e amadurecimento enquanto pessoa e pesquisadora. Sou grata a todos os incentivos e todos os ensinamentos que me foram concedidos durante este período. Apesar de algumas dificuldades, aqui se encontra o fruto de nossa pesquisa de dois anos, e creio eu, que nosso objetivo tenha sido obtido com êxito e foi além das expectativas. Agradeço pelo incentivo durante o decorrer da pesquisa e também pelo incentivo para seguir na carreira acadêmica. Este tipo de incentivo é o que de alguma forma me impulsiona.

Aos demais professores do departamento de Física: Walter Castro, Marcílio de Freitas, Antônio Bittencourt, Daniela Menegon, Angsula Gosh, Cristina Gomes, dentre outros. Em especial ao Professor Edgar Sanches, por todo tempo e por toda ajuda concedida, durante o desenvolvimento desta pesquisa. Mesmo não possuindo nenhuma obrigatoriedade para comigo, nunca houve recusa e disposição em ajudar-me, saiba por isso, que sou muito grata.

A todos os membros do Grupo de Pesquisa em Geotecnia – GEOTeC, em especial à professora Consuelo Alves da Frota, pelo espaço físico cedido no GEOTEC, do qual é coordenadora.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Por fim, desejo apenas agradecer por todas as coisas boas e ruins que ocorreram ao longo desses dois anos, que me fizeram perceber que mesmo quando tudo está ruim, ainda existem coisas boas para acontecer, e que se elas ainda não aconteceram, é por que ainda temos um longo caminho a percorrer (ou não, rs)... “Isso é tudo pessoal”!

RESUMO

Durante muito tempo, acreditou-se que os polímeros eram materiais que não possuíam quaisquer propriedades condutoras. Contudo, diversas pesquisas realizadas ao longo dos anos, resultaram no nascimento de uma nova classe de materiais poliméricos, conhecidos como polímeros intrinsecamente condutores. Esta classe de polímeros, em geral, são compostas por cadeias que possuem conjugação em sua estrutura, ou seja, possuem ligações simples e duplas alternadas dos átomos de carbono. Essa conjugação leva a polianilina a possuir propriedades de transporte eletrônico através da estrutura, que é o motivo do presente estudo.

Como a polianilina representa um sistema de muitos corpos, apresentamos uma introdução à equação de Schrödinger, à teoria de Thomas-Fermi e às equações de Khon-Sham, que são de grande utilidade na compreensão dos métodos que utilizamos nesta dissertação, visando calcular as propriedades de transporte eletrônico da polianilina dopada com diferentes teores de cloro. Para o cálculo da estrutura eletrônica e as propriedades de transporte eletrônico, utilizamos o método de primeiros princípios, também conhecido como método *ab-initio*, via teoria do funcional da densidade (DFT).

As propriedades eletrônicas da polianilina foram estudadas por meio do diagrama de bandas, densidade de estados por átomo e por orbital, densidade de carga, transmitância e corrente elétrica para cada estado de oxidação/redução desse polímero conjugado. Os resultados alcançados mostraram a concordância qualitativa com os resultados experimentais. Pôde-se observar o processo de transição das polianilinas, conseguindo-se obter as fases isolantes e semicondutoras, como mostrado nos diagramas de bandas e nos espectros de corrente elétrica.

Palavras-chave: **Polianilina. Estrutura eletrônica. DFT.**

ABSTRACT

For a long time it was believed that polymers were materials which didn't have any conductive properties associated to them. However, several studies has been made through the years to show the birth of a new class of polymeric materials, known as intrinsically conductive polymers. This class of polymers generally consist of chains having a conjugation structure, with alternating double and single bonds of carbon atoms. This combination allows electronic transport through the polyaniline structure.

Since polyaniline represents a many-particle system, we present an introduction to the Schrödinger equation, the Thomas-Fermi theory, an to the Khon-Sham equations, which are important to understand the methods used, in order to calculate the electronic transport properties of doped polyaniline with different chloride contents. To calculate the electronic structure and electronic transport properties, we used the first principles, also known as textit ab-initio method , by the density functional theory technique (DFT).

The electronic properties of polyaniline were studied through the bands diagram, density of states per atom and orbital, charge density, transmittance and electrical current for each state of oxidation/reduction of this conjugated polymer. The results obtained show a good qualitatively agreement with the experimental results. It was possible to observe the transition process of polyanilines, affording to obtain the semiconductor and insulating phases, as shown in the bands diagrams and electric current spectra.

Keywords: **Polyaniline. electronic structure. DFT.**

LISTA DE FIGURAS

2.1	Fórmula geral da polianilina.	4
2.2	Variações da polianilina de acordo com a dopagem mostrando a estrutura nas formas reduzidas/oxidadas.	6
2.3	Estrutura de banda de materiais isolantes, metais e semicondutores.	7
2.4	Estrutura de banda para polímeros conjugados.	7
2.5	Alternância entre as ligações simples e duplas em polímeros conjugados.	8
2.6	Hibridização do tipo sp_2 dos átomos de carbono. Nas ligações principais, podemos notar as ligações forte do tipo σ , enquanto que perpendiculares à elas, podemos notar as ligações mais fracas do tipo π	8
5.1	Representação pictórica da densidade eletrônica do sistema real em função da posição, cujos valores médios em cada região são utilizados nas equações 5.61 e 5.63 das energias de troca e de correlação de um gás uniforme de elétrons, constituindo-se na aproximação LDA.	46
6.1	Processo autoconsistente para a solução das equações de Khon-Sham dadas pela equação 6.4 [1]. Para um dado $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, entra-se com uma densidade $n(\mathbf{r})$ tentativa, correspondente a uma função de onda $\psi_j(\mathbf{r})$, com a qual se calcula o potencial de Hartree $V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$. Conhecendo-se o potencial de troca e correlação, $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, tem-se o potencial efetivo, $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, com o qual se calcula a nova função de onda com a respectiva densidade $n(\mathbf{r})$. Verifica-se se $n(\mathbf{r})$ converge. Se não converge, retorna-se para o cálculo do potencial total e a nova função de onda. Repete-se esse ciclo até que ocorra a convergência, quando então se calcula as energias e a densidade eletrônica definitiva $n(\mathbf{r})$	50
6.2	Função de Fermi-Dirac dada pela equação 6.18, com $k_0 = 1$ e vários valores de σ . Quanto maior σ mais suave fica a curva. No limite de $\sigma = 0$ a função de Fermi-Dirac reduz-se à função degrau, assumindo o valor de 1 para $k \leq k_0$ e 0 para $k > k_0$	55
6.3	Energia total do Si, por cela unitária, em função da energia de corte. Observa-se que a partir de 300 eV a energia total praticamente não varia.	57

- 6.4 Descrição esquemática do pseudo potencial. A linha vermelha inferior representa o potencial real, o potencial devido a todos os elétrons constituintes do átomo, e a linha azul inferior representa o pseudo potencial. A linha vermelha superior descreve a função de onda real devido ao potencial de todos os elétrons do átomo. Ela apresenta uma forte oscilação. A linha azul superior representa a função de onda suave do pseudo potencial. A partir do raio de corte, os dois potenciais e as duas funções de onda coincidem. 58
- 7.1 Estrutura relaxada da PANI pura, com as respectivas distâncias entre os átomos constituintes. 61
- 7.2 Sequência do processo de otimização geométrica para a PANI dopada com dois átomos de cloro. Os átomos de carbono estão representados por esferas amarelas, os de hidrogênio por esferas azuis, os de nitrogênio por esferas cinzas e os de cloro por esferas verdes. Inicialmente colocamos os átomos de cloro próximos aos átomos de nitrogênio (a) e deixamos o sistema relaxar para a mais baixa energia (b \rightarrow i). Ao final do processo de otimização geométrica (i), os átomos de Cl, H e C ficam dispostos sobre uma linha reta, com os átomos de C e N nas extremidades e o de H situado entre os dois. 63
- 7.3 Posicionamento dos átomos de cloro na cadeia polimérica após o processo de dopagem, com (a) 1 átomo, (b) 2 átomos, (c) 3 átomos e (d) 4 átomos. Em todos os casos os átomos de Cl estão alinhados com os átomos de N e H. 64
- 7.4 Energia total em função da energia de corte E_{cut} para a PANI. No presente trabalho utilizamos $E_{\text{cut}} = 340$ eV, como mostrado pela seta. 64
- 7.5 Variação da energia total da PANI em função do número de pontos N_{kz} na cela unitária, considerando-se o número de pontos das direções k_x e k_y como sendo 1. Observa-se que a energia é praticamente constante. Para o cálculo desenvolvido nesta dissertação tomamos $N_{\text{kz}} = 6$ e o número de pontos nas demais direções como sendo 1. 65
- 7.6 Diagrama de banda de energia da Leucoesmeraldina. Neste estágio ainda não há inserção de átomos de Cloro no esqueleto do polímero. Observamos um *gap* de um pouco mais de 2 eV, que é uma característica de material semiconductor. 66
- 7.7 Contribuição dos átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados da Leucoesmeraldina. Observamos que a maior contribuição para a banda HOMO, em torno do zero da energia, vem dos átomos de carbono e nitrogênio, praticamente na mesma proporção. A camada LUMO, situada praticamente 2 eV acima da camada HOMO, é predominada pelos orbitais dos átomos de carbono, com contribuições pequenas e aproximadamente iguais dos átomos de nitrogênio e hidrogênio. 66
- 7.8 Contribuição dos orbitais p e s para a densidade da Leucoesmeraldina. A banda HOMO, em torno do zero da energia, é constituída praticamente por orbitais p . Na banda LUMO os orbitais p são preponderantes, mas existe uma contribuição apreciável dos orbitais s 67

- 7.9 Diagrama de bandas de energia para a Protoesmeraldina, em que um átomo de cloro foi acrescentado à Leucoesmeraldina. A banda HOMO apresenta um máximo no ponto Γ e um mínimo no ponto Z . A diferença das energias correspondentes a esses dois pontos resulta na largura da banda HOMO, que é de 0.13 eV. Notemos que, neste diagrama, a banda HOMO não está completamente cheia, o que sugere o processo de condução por buraco. Este é o único caso no qual a polianilina apresenta condução por buraco. 68
- 7.10 Densidade de estados da Protoesmeraldina em função da energia. Observamos que praticamente apenas os átomos de carbono e nitrogênio contribuem, na mesma proporção, para a banda HOMO, com baixíssima participação do átomo de hidrogênio. O átomo de cloro apresenta uma densidade bem localizada, na energia de -0.42 eV, abaixo do mínimo da energia da banda HOMO, portanto, fora dessa banda, de maneira que ele não contribui para a formação da banda HOMO. Como energeticamente ele é mais favorável de ser ocupado do que os níveis da banda HOMO, elétrons dessa banda caem para o nível energético do cloro, deixando um buraco naquela banda, o que gera uma condução por buraco na cadeia da Protoesmeraldina. 69
- 7.11 Densidade de estados da Protoesmeraldina em termos dos orbitais p e s . Observamos uma preponderante contribuição dos orbitais p para a formação das bandas HOMO e LUMO. 70
- 7.12 Diagrama de bandas de energia da Esmeraldina. Observamos uma semelhança entre esse diagrama e o da Protoesmeraldina, com a banda HOMO correspondente à Protoesmeraldina passando a ser a banda LUMO da Esmeraldina. Como a banda HOMO da Esmeraldina encontra-se semipreenchida, a mesma comporta-se como um condutor. Observando que o *gap* entre as bandas LUMO e HOMO é pequeno, de 0.41 eV, a condução elétrica na Esmeraldina deve ser sensível à variação da temperatura. 70
- 7.13 Densidade de estados da Esmeraldina em termos dos átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio, que as constituem, além do átomo de cloro. Comparando esta figura com a figura 7.10, da densidade de estados da Protoesmeraldina, é possível observar os dois picos dos átomos de carbono e nitrogênio da banda HOMO, da Protoesmeraldina, que passou a ser a atual banda LUMO da Esmeraldina. 71
- 7.14 Densidade de estados da Esmeraldina em termos dos orbitais p e s 72
- 7.15 Diagrama de banda para a Nigranilina, em que a PANI foi dopada com três átomos de cloro. Observa-se que, também neste caso, a banda HOMO está parcialmente ocupada, o que dá um caráter de condutor para a Nigranilina. 72
- 7.16 Densidade de estados da Nigranilina em termos dos tipos de átomos: C, N, H e Cl. 73
- 7.17 Densidade de estados da Nigranilina em termos dos orbitais p e s 73

- 7.18 Diagrama de bandas de energia da Pernigranilina, resultante da dopagem da PANI com quatro átomos de cloro. Observamos um *gap* de 0.23 eV entre a banda HOMO e a banda LUMO, o que revela que a Pernigranilina é um semicondutor de *gap* estreito. 74
- 7.19 Densidade de estados da Pernigranilina em termos do átomos de carbono, nitrogênio, hidrogênio e cloro. 74
- 7.20 Densidade de estados da Pernigranilina em termos dos orbitais *p* e *s*. 75
- 7.21 Representação das superfícies isocarga da Protoesmeraldina, isto é, superfícies no espaço tridimensional que possuem a mesma densidade de carga elétrica, para quatro valores de ρ descritos na figura. 76
- 7.22 Representação da densidade de carga elétrica para a Protoesmeraldina em uma escala variando de 0 (vermelho) a 0.2 (lilás), sobre um plano perpendicular à direção longitudinal (*z*) da cadeia polimérica, contendo os átomos de cloro (verde), hidrogênio (azul) e nitrogênio (cinza). Observamos que, ao longo do eixo de ligação dos três átomos, na região intermediária entre o cloro e o hidrogênio, a máxima densidade corresponde à cor verde (0,08). 77
- 7.23 Representação da densidade de carga elétrica para a Protoesmeraldina em uma escala variando de 0 (vermelho) a 0.2 (lilás), sobre um plano perpendicular à direção longitudinal (*z*) da cadeia polimérica, contendo dois átomos vizinhos de carbono (amarelo). Observamos que, ao longo do eixo de ligação dos dois carbonos, a densidade de cargas varia de zero (vermelho) a 0.2 (lilás), sendo a carga elétrica nessa região bem mais densa do que ao longo do eixo que liga o átomo de cloro ao átomo de nitrogênio, como mostrado na figura 7.22. 78
- 7.24 Transmitância para os cinco modelos estudados. O nível de Fermi é tomado como o zero das energias. A Leucoesmeraldina, no topo da figura, apresenta transmitância nula em um intervalo de energia de -1,35 eV a 0,91 eV, com a correspondente condutância nula, caracterizando-se como isolante. A Protoesmeraldina, a Esmeraldina e a Nigranilina, não apresentam *gap* em torno do nível de Fermi, tendo uma condutância de $2e^2/h$, comportando-se como metal. A Pernigranilina também apresenta um *gap* de energia em torno do nível de Fermi, embora pequeno, de 0,108 eV, o que a faz se comportar como um semicondutor de *gap* estreito. 80
- 7.25 Espectro da corrente elétrica dos cinco modelos estudados da polianilina em função da tensão elétrica. No topo, apresentamos o espectro da Leucoesmeraldina, que se caracteriza por ter corrente nula para voltagens no interior do *gap* da transmitância, de acordo com a figura 7.24, comportando-se como isolante. A Protoesmeraldina, Esmeraldina e Nigranilina apresentam um comportamento metálico para a corrente elétrica. A Pernigranilina apresenta corrente elétrica nula para tensões próximas de zero, o que a caracteriza como um semicondutor de *gap* estreito. Os resultados aqui apresentados estão qualitativamente em acordo com a literatura [2]. 82

- 7.26 Espectro da corrente elétrica ampliado. Observa-se claramente que para a Leucoesmeraldina e a Pernigranilina a corrente elétrica é nula para baixas tensões, menores que as correspondentes energias dos respectivos *gaps* da transmitância, conforme apresenta a figura 7.24. A Leucoesmeraldina comporta-se como isolante e a Pernigranilina como semicondutor. Por outro lado, a Protoesmeraldina, Esmeraldina e Nigranilina apresentam comportamento metálico. Os espectros dessas últimas possuem praticamente a mesma derivada da corrente em relação à tensão, uma vez que essa derivada é proporcional à condutância, que é igual a $2e^2/h$ para aqueles três modelos. Os resultados aqui apresentados estão qualitativamente em acordo com a literatura [2]. 83

LISTA DE TABELAS

2.1	Algumas aplicações dos polímeros condutores.	4
6.1	Resultados do cálculo da energia total do CU fcc com M pontos k usando o método Monkhorst-Pack [3].	54
7.1	Ângulos entre planos de dois anéis. Observamos que os anéis de ordem ímpar ou par são praticamente paralelos entre si, bem como os ângulos entre os anéis pares e ímpares são praticamente iguais.	61
7.2	Variação da carga de Löwdin das celas unitária da PANI, dopada com diferentes níveis de cloro (Protoesmeraldina, Esmeraldina, Nigranilina e Pernigranilina), em relação à PANI pura (Leucoesmeraldina), bem como do cloro dopante em relação ao átomo de cloro isolado.	76

LISTA DE ABREVIATURAS:

ICPs - Polímeros condutores intrínsecos (*Intrinsically Conducting Polymers*).

PANI - Polianilina.

LEB - Leucoesmeraldina Base.

PNB - Pernigranilina Base.

PANI-ES - Sal Esmeraldina (*Emeraldine Salt*).

PANI-EB - Base Esmeraldina (*Emeraldine Base*).

HOMO - Orbital de mais alta energia ocupado (*Occupied Molecular Orbital*).

LUMO - Orbital de mais baixa energia desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

TF - Thomas-Fermi.

DFT - Teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*).

ESPRESSO - *open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization*.

NGR - Nigranilina.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Polímeros	3
2.1	Polímeros condutores	3
2.1.1	Polianilina	4
2.1.2	Estrutura eletrônica	6
3	Equação de Schrödinger para muitos corpos	10
3.1	Aproximação de núcleos fixos	14
3.2	Aproximação de elétrons independentes	16
3.3	Princípio da exclusão de Pauli	18
3.4	Aproximação do campo médio	19
3.5	Equações de Hartree-Fock	21
4	Modelo de Thomas-Fermi	26
5	Teoria do Funcional da Densidade	31
5.1	O Hamiltoniano de Muitas Partículas	32
5.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	35
5.3	Equações de Kohn-Sham	38
5.4	Aproximação da Densidade Local – LDA	44
5.5	Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA	47
6	Metodologia	48
6.1	Solução das equações de Kohn-Sham	48

6.2	Base de ondas planas	51
6.3	Integral no espaço recíproco	52
6.4	Definição dos pontos k na Zona de Brillouin	53
6.5	Tratamento da descontinuidade na superfície de Fermi	54
6.6	O valor de corte na energia	55
6.7	O Pseudopotencial	57
6.8	Otimização geométrica	58
7	Resultados	60
7.1	Otimização estrutural	60
7.2	Estrutura de bandas	65
7.2.1	Leucoesmeraldina	66
7.2.2	Protoesmeraldina	68
7.2.3	Esmeraldina	70
7.2.4	Nigranilina	71
7.2.5	Pernigranilina	73
7.3	Distribuição de cargas	75
7.4	Propriedades de transporte eletrônico	78
7.4.1	Transmitância e condutância	78
7.4.2	Corrente elétrica	81
8	Conclusões	84
	Referências	85

Introdução

O estudo das propriedades eletrônicas dos materiais trouxeram grandes conquistas ao longo dos anos para a comunidade científica. Compreender o que acontece a nível molecular certamente facilita e aprimora o estudo de determinadas características de vários materiais. Atualmente, grande parte dos avanços tecnológicos devem-se ao fato de conseguirmos analisar o que se passa na estrutura da matéria, ou seja, analisar os fenômenos quânticos decorrentes em determinadas estruturas. Todos os materiais apresentam diversas características responsáveis por fazê-los úteis ou não para a aplicação no cotidiano.

Diversos materiais vêm sendo estudados através de técnicas experimentais, o que permite que se possa estudar características como processabilidade, dureza, condutividade, síntese e etc. Estes estudos são importantes pois revelam propriedades que muitas vezes são desconhecidas e que por meio de alguns procedimentos, potencializam as características do material, ou tornam um material que até então seria praticamente impossível de ser utilizado, em materiais utilizáveis. Contudo, existem algumas limitações no tratamento experimental de certos materiais, como por exemplo, alto custo, durabilidade, tempo de processamento, instabilidade, dentre outros. Haja vista que esta situação configura um grave problema para a descoberta de novos materiais, métodos teóricos vêm sendo amplamente utilizados para tentar superar estas deficiências da pesquisa experimental [4–6].

O estudo teórico permite-nos realizar pesquisas bem aproximadas da situação real, obtendo-se resultados próximos aos resultados experimentais. A grande vantagem de se realizar um estudo deste tipo refere-se contornar o alto custo do produto e a instabilidade, por exemplo. Contudo, temos outros fatores preocupantes, como por exemplo, tempo computacional para realizar a simulação dos materiais e as aproximações utilizadas na obtenção dos resultados.

Nesta pesquisa estudamos as propriedades eletrônicas da polianilina, que atualmente é um dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudados, devido ao seu baixo custo e facilidade de síntese, dentre outros fatores. Esse material possui diversas aplicações na indústria e até mesmo no cotidiano. Afim de cumprir com o nosso objetivo calcularemos as propriedades eletrônicas da polianilina, tais como estrutura de bandas, contribuição da densidade de estados por átomo e orbital, densidade de carga, transmi-

tância e corrente elétrica, através do cálculo de primeiros princípios, também conhecido como cálculo *ab-initio*. O nome *ab-initio* refere-se ao fato de que nesse tipo de cálculo não há necessidade de se conhecer inicialmente qualquer informação experimental, baseando-se apenas nas posições atômicas e nos potenciais de interação entre as partículas. Esta é uma ferramenta muito poderosa, pois dependendo do tipo de cálculo utilizado, podemos tratar de sistemas de muitos corpos com boa aproximação, tais como moléculas, cristais, interfaces, etc. Aqui, utilizaremos o método do funcional da densidade para o cálculo das propriedades eletrônicas.

A presente dissertação está dividida em sete capítulos para uma melhor compressão dos métodos e ferramentas utilizadas. No primeiro capítulo, apresentamos uma introdução ao nosso objeto de pesquisa, os polímeros, em particular a polianilina, e suas propriedades. No segundo capítulo, fazemos uma revisão dos métodos aproximativos para a solução do problema de muitos corpos. No terceiro capítulo, tratamos da teoria de Thomas-Fermi, que foi a pioneira no estudo das propriedades eletrônicas de sistemas de muitos corpos. Dando seqüência, no quarto capítulo, abordamos a teoria do funcional da densidade e os métodos utilizados para a obtenção dos dados da pesquisa. No capítulo quinto, apresentamos a metodologia utilizada para a solução do nosso problema, através do cálculo *ab-initio*. Os resultados e discussões obtidos na pesquisa serão discutidos no capítulo seis, e por fim, no sétimo capítulo, apresentamos as conclusões da pesquisa.

Polímeros

A palavra polímero deriva do vocábulo grego *polumeres* que tem como significado “muitas partes”. A menor molécula usada como base para a construção de um polímero é o que se conhece como monômero, e as unidades que se repetem ao longo da cadeia e que são responsáveis por caracterizar a composição química do polímero são conhecidas como meros [7–9]. Em geral os meros estão ligados entre si através de ligações covalentes. A reação que ocorre para que os monômeros unam-se uns aos outros na estrutura para formar um polímero é chamada de polimerização.

Os polímeros podem ser classificados em função da fusibilidade, estrutura molecular, aplicações, grupos funcionais, dentre outros aspectos [8,10–12]. Em geral, os polímeros são materiais que se apresentam no seu estado sólido e que ainda possuem alta resistência térmica e mecânica [13], tendo como principal característica, a capacidade de substituir metais, cerâmicas e materiais naturais em várias aplicações de uso industrial e cotidiano.

2.1 Polímeros condutores

Por muito tempo os polímeros foram vistos como materiais puramente isolantes e que somente com a adição de portadores de carga (fibras metálicas ou fibras de carbono) esses materiais poderiam conduzir eletricidade. Por isso serem chamados de polímeros condutores extrínsecos, na qual a condutividade adquirida era puramente atribuída as impurezas adicionadas [14].

Uma nova classe de polímeros condutores foi descoberta quando Hideki Shirakawa, em colaboração com MacDiarmid e Heeger, verificaram em seu laboratório, que após a dopagem do Poliacetileno com iodo, este podia conduzir eletricidade sem a presença de impurezas na sua estrutura, apresentando valores significativos de condutividade elétrica quando comparado aos valores anteriores [15]. Com isso, as primeiras ideias em relação as propriedades elétricas intrínsecas dos materiais poliméricos surgiram por meio do processo na qual o agente dopante não permanece na cadeia polimérica, mas em sua vizinhança, chamados de polímeros condutores intrínsecos (ICPs) [14, 16]

Desde a sua descoberta, os ICPs vêm recebendo grande atenção devido a sua vasta aplicabilidade tecnológica. A possibilidade de se obter polímeros com propriedades muitos

semelhantes às dos metais e semicondutores inorgânicos é uma das grandes vantagens de se utilizar este tipo de material. Com isso, as perspectivas de aplicação desses materiais têm crescido consideravelmente e um grande impulso tecnológico foi dado nos últimos anos. Entretanto, esses materiais não são tão utilizáveis, pois precisam oferecer melhores resultados em relação aos compostos já existentes. Podem-se citar algumas aplicações referentes aos polímeros condutores, como as apresentadas na Tabela 2.1 [14, 17]:

Tabela 2.1 - Algumas aplicações dos polímeros condutores.

Aplicações	Utilidades
Dispositivos eletrônicos	Fabricação de janelas eletrônicas
LEDs	Monitores e painéis
Blindagem eletromagnética	Reduzir a interferência nos equipamentos eletrônicos
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão em tintas

A possibilidade de um polímero intrinsecamente condutor sair de um estado isolante para um estado condutor, de forma reversível, é uma de suas maiores vantagens e características. A classe dos polímeros condutores intrínsecos é conhecida como metais sintéticos, por possuírem propriedades elétricas e magnéticas de condutores e semicondutores convencionais ou polímeros conjugados, pois as ligações entre os átomos de carbono, que formam a cadeia polimérica, alternam-se entre simples e duplas.

2.1.1 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero formado por monômeros de anilina, pertencente à classe dos polímeros condutores intrínsecos. A PANI é formada pela repetição de cadeias unitárias reduzidas e oxidadas de forma alternada na cadeia polimérica [14, 18–21]. Ela é composta por unidades que contém quatro ou mais anéis de carbono separados por átomos de nitrogênio, na forma de quinóides e benzenóides, podendo ser representada através de sua fórmula geral, conforme mostra a Figura 2.1:

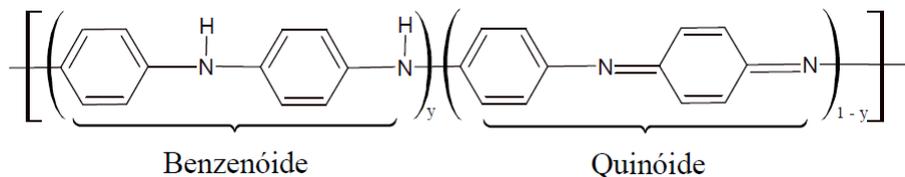


Figura 2.1 - Fórmula geral da polianilina.

As propriedades condutoras da PANI só foram descobertas a partir do momento em que utilizou-se o conceito de dopagem aos polímeros [14], que anteriormente já fora estabelecido para materiais semicondutores. Existem outros polímeros condutores, como por exemplo o Poliacetileno e o Polipirrol. Contudo, a PANI é o polímero condutor mais

estudado devido à facilidade de sua síntese e dopagem, ampla faixa de condutividade elétrica e baixo custo de produção. [5, 22, 23]

Para fazer com que um material isolante se torne um material condutor, temos de submetê-lo a um processo de dopagem. Esse processo ocorre mediante adição de alguma impureza na estrutura original do material, o que potencializará ou não alguma propriedade física do mesmo. Na maioria dos polímeros condutores intrínsecos, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia, ou seja, os elétrons são arrancados da cadeia polimérica durante o processo de oxidação e há a inserção de contraíons (dopantes) de modo a balancear a carga total do material.

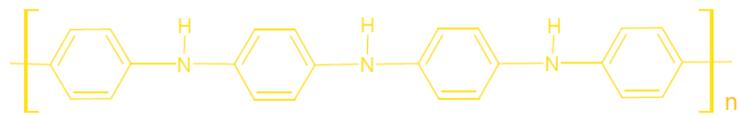
A PANI pode ser dopada de várias maneiras, sendo uma das mais utilizadas o processo de dopagem por protonação, na qual não ocorrem mudanças no número dos elétrons associados à cadeia polimérica. Durante a realização da dopagem na PANI, ocorrem estágios de oxidação/redução ao longo da cadeia [14, 24].

Uma análise da Figura 2.1 permite-nos observar que essa representação é composta de y e $1 - y$ unidades de repetições reduzidas e oxidadas, respectivamente, o que nos leva aos seguintes casos de oxidação/redução para a PANI [14, 24]:

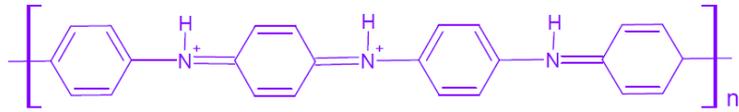
1. Quando $y = 1$ existe apenas a porção reduzida. Esta pequena parte dá origem a Leucoesmeraldina Básica (LEB), que possui cor amarelada e é isolante;
2. Quando $y = 0$ existe apenas a parte oxidada. Esta dá origem à Pernigranilina Básica (PNB), cuja cor característica é púrpura e que por sua vez também é isolante;
3. Quando $y = 0,5$ temos uma forma parcialmente oxidada, também conhecida como Esmeraldina, que pode ser salina (PANI-ES) ou básica (PANI-EB).

A figura 2.2 mostra os estados de oxidação/redução da PANI, mas existem ainda a presença de dois outros estados intermediários entre a LEB e PANI-ES, conhecido na literatura como Protoesmeraldina (PE), bem como um estado entre a PANI-ES e a PNB, conhecida como Nigranilina [6].

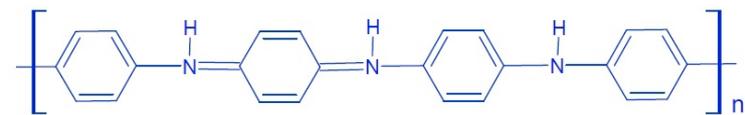
É interessante ressaltar que o processo de dopagem é um processo reversível, que não causa quaisquer danos à estrutura do polímero, e, realizar esse processo, implica diretamente no aumento da condutividade elétrica. A polianilina é um polímero conjugado intrinsecamente condutor que, por meio do processo de dopagem, apresenta características de um semicondutor e possui propriedades eletrônicas muito interessantes. Os valores para a condutividade da PANI podem ser comparados àqueles encontrados em semicondutores e variam desde $10^{-10} S.cm^{-1}$ até $100 S.cm^{-1}$ [25].



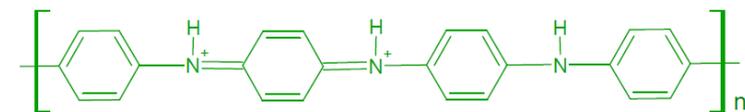
(a) Leucoesmeraldina



(b) Pernigranilina



(c) Base esmeraldina



(d) Sal esmeraldina

Figura 2.2 - Variações da polianilina de acordo com a dopagem mostrando a estrutura nas formas reduzidas/oxidadas.

2.1.2 Estrutura eletrônica

Para estudar os semicondutores inorgânicos é necessário realizar uma análise da sua estrutura de bandas. Um material é dito isolante quando uma das bandas, a banda de valência, está completamente ocupada, e a banda de condução, energeticamente superior à banda anterior, permanece completamente vazia. Em contra-partida, um material é dito condutor (metal) quando a banda de condução está parcialmente ocupada, ou possui em sua grande maioria, estados ocupados que sobrepõe-se as bandas. Um semicondutor também terá uma das suas bandas completamente ocupadas, entretanto, o que o diferencia de um isolante é o espaçamento energético entre as bandas permitidas [26–28].

A energia do gap (separação energética entre a banda de condução e a banda de valência), que caracteriza se um determinado material é condutor ou não, é dada pela diferença entre as energias da base da banda de condução e do topo da banda de valência. Quanto maior for o espaçamento entre as bandas, isto é, o valor da energia do gap, o material se comportará como isolante, e, conseqüentemente, quanto menor for esse espaçamento, o material irá apresentar características condutoras. Esta situação pode ser representada conforme a figura 2.3. [26, 27].

Quando se trata de semicondutores orgânicos, a identificação da estrutura de bandas é analisada de um modo ligeiramente diferente. A banda de energia que resulta dos

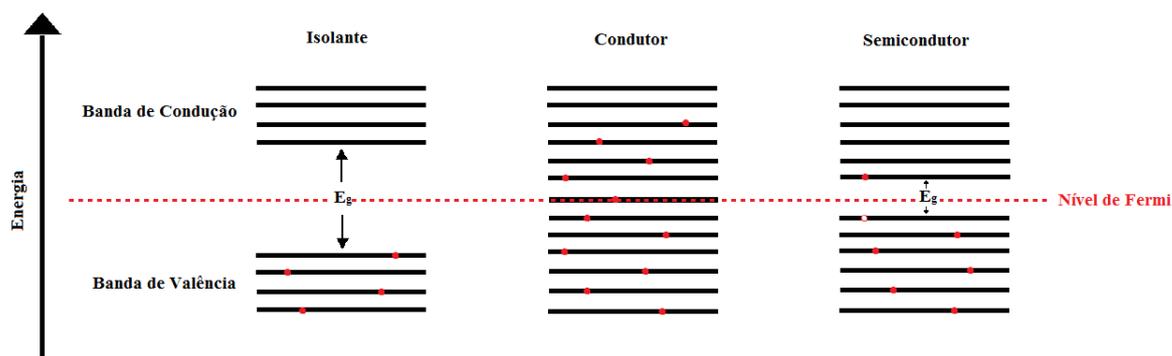


Figura 2.3 - Estrutura de banda de materiais isolantes, metais e semicondutores.

orbitais ligantes de uma molécula é conhecida como banda de valência, enquanto que a banda que resulta dos orbitais antiligantes é conhecida como banda de condução. Entretanto, iremos utilizar este termo para referirmo-nos a diferença entre a banda LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e a banda HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), que seria análogo às bandas de condução e valência, respectivamente, para o caso dos semicondutores inorgânicos, como mostra a figura 2.4. Assim, como nos semicondutores convencionais, o *gap* está associado às propriedades eletrônicas do material [25,29].

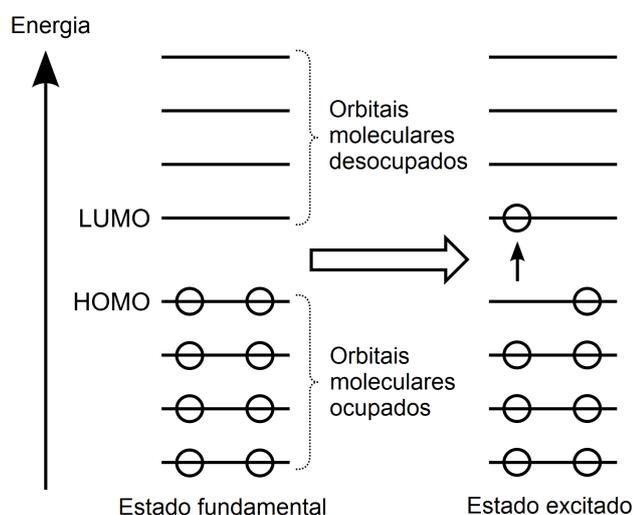


Figura 2.4 - Estrutura de banda para polímeros conjugados.

Os polímeros que possuem sua estrutura alternada em ligações simples e duplas são conhecidos como polímeros conjugados. A alternância dessas ligações é o que confere aos polímeros suas propriedades eletrônicas, como mostra a figura 2.5.

Tal estrutura eletrônica é descrita através da sobreposição dos orbitais hibridizados na forma $p_z + sp^2$ conforme a figura 2.6. As ligações covalentes entre os átomos de carbono são responsáveis pela formação de ligações fortes denominadas σ , que ocorrem devido a interpenetração dos orbitais atômicos no mesmo eixo e a formação de ligações π

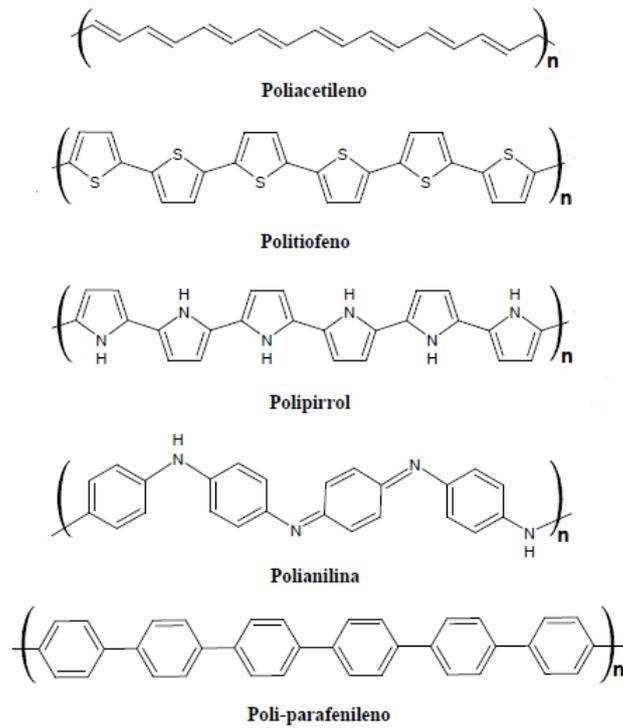


Figura 2.5 - Alternância entre as ligações simples e duplas em polímeros conjugados.

delocalizadas e mais fracamente ligadas, provenientes da interação entre os orbitais p_z no plano perpendicular ao da cadeia, como mostra a figura 2.6, formando assim os orbitais moleculares π -ligantes (ocupados) e π^* -antiligantes (desocupados). O fato de as ligações π serem mais delocalizadas em relação à σ , faz com que parte dos elétrons π sejam excitados, o que ocasiona o surgimento da condutividade elétrica [29].

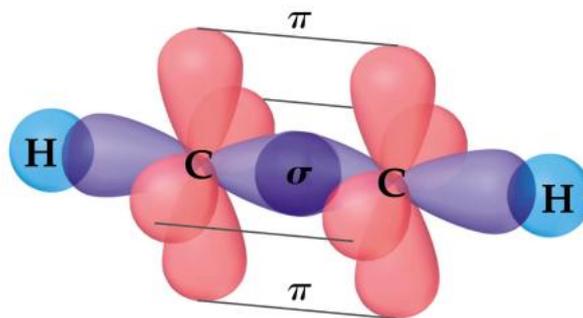


Figura 2.6 - Hibridização do tipo sp_2 dos átomos de carbono. Nas ligações principais, podemos notar as ligações forte do tipo σ , enquanto que perpendiculares à elas, podemos notar as ligações mais fracas do tipo π .

Durante o processo de polimerização do monômero, podem ocorrer defeitos na estrutura da cadeia polimérica. Esse defeito é o que se conhece como sóliton, que é responsável pelo surgimento de um estado no meio do *gap*, que pode ser positivo (caso em que o estado está vazio), neutro (caso em que o estado está ocupado por um elétron) ou negativo (caso em que o estado está ocupado por dois elétrons) [25, 29].

A teoria dos sólitons não pode ser aplicada a todos os polímeros, pois esses defeitos surgem apenas em materiais que apresentam degenerescência em seu estado fundamental. A polianilina, por exemplo, não possui degenerescência em seu estado fundamental, pois ela contém elementos diferentes de carbono na constituição dos seus anéis quinóides e benzenóides. Isto faz com que a condução na PANI não possa ser explicada pela teoria dos sólitons. A condução nesse caso pode ser explicada utilizando-se conceitos físicos que envolvem a formação de pólarons, bipólarons e éxcitons [25, 29].

Quando uma molécula é excitada, um elétron que está na camada HOMO passa para a camada LUMO. Esse procedimento é responsável por deixar um buraco na camada HOMO, de onde o elétron saiu inicialmente. Quando uma molécula encontra-se em seu estado excitado ela recebe o nome de pólon. Caso haja perda de elétrons nessa molécula (oxidação) ela passará a ser um pólon-buraco, e caso ela ganhe elétrons (redução) haverá a formação de um pólon-elétron [25, 29].

Quando há excitação de um elétron saindo do estado fundamental da molécula, pode-se pensar que esse elétron deixa a banda HOMO e vai para a banda LUMO. Contudo isto não é correto. O nível LUMO seria de fato ocupado se um outro elétron fosse adicionado ao monômero. Se, entretanto, o elétron no nível HOMO é excitado, este nível é deixado vazio, e então o monômero positivamente carregado exerce uma força coulombiana atrativa. A força reduz a energia de excitação, a qual agora cai no *gap* de energia. É formado então um estado que pode ser pensado como um par acoplado elétron-buraco e seu nome é éxciton [10]. No decorrer do processo de excitação, as forças devido à interação coulombiana fazem com que o elétron e o buraco unam-se, formando um éxciton. O éxciton é uma quase-partícula eletricamente neutra e também pode resultar da interação coulombiana entre um pólon-elétron com um pólon-buraco. A formação de um éxciton é responsável por um relaxamento na estrutura da molécula. Esse processo de relaxamento acaba ocasionando uma nova distribuição da densidade eletrônica [25, 29].

Equação de Schrödinger para muitos corpos

Neste capítulo apresentaremos a equação de Schrödinger para muitos corpos, cuja solução determina os auto estados do sistema constituídos por partículas de dimensões microscópicas. No nosso cotidiano, costumamos observar objetos com grandes dimensões a baixas velocidades, quando comparadas à velocidade de luz. Para essas situações podemos descrever suas propriedades físicas com grande precisão. Conhecendo-se as condições iniciais de um determinado sistema, como por exemplo as posições e velocidades iniciais das partículas, as mesmas podem ser determinadas com precisão em um tempo posterior, utilizando-se as leis de Newton da mecânica clássica. Contudo, fenômenos importantes acontecem em escala atômica, fenômenos estes que dão origem às propriedades macroscópicas dos materiais. Neste caso, no lugar da mecânica clássica, utilizamos a mecânica quântica, que representa uma das maiores conquistas da ciência do século XX.

Se para sistemas clássicos precisa-se utilizar a equação de Newton para descrever o estado do sistema, um sistema quântico é estudado por meio da equação de Schrödinger. A equação de Schrödinger descreve a evolução do estado de um sistema de partículas microscópicas a partir do potencial de interação entre as partículas que o constitui, prevendo o que acontecerá no sistema num instante posterior [30, 31]. Na pesquisa em questão, estamos tratando sistemas de muitos corpos, razão pela qual será necessário escrever a equação de Schrödinger correspondente à este sistema.

Nosso maior foco é estudar as propriedades dos materiais, para isso precisamos lembrar que os mesmos são compostos pela interação dos elétrons e dos núcleos. Na mecânica quântica, quando se quer descrever o estado de um sistema, é necessário determinar uma função de onda, onde estão contidas informações importantes sobre a configuração do sistema que está sendo estudado. Conhecendo-se essa função de onda, possibilita-nos descrever um estado quântico de sistemas moleculares de muitos átomos.

A equação de Schrödinger independente do tempo é escrita na forma da equação 3.1

$$H\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

em que H representa o Hamiltoniano do sistema, $\varphi(\mathbf{r})$ a função de onda, cujo significado físico será abordado mais adiante, e E a energia do sistema.

Considerando um sistema contendo apenas uma partícula, o Hamiltoniano H é escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética da partícula, escrito em termos da constante de Planck reduzida \hbar ($\hbar = h/2\pi$), da massa m da partícula e do Laplaciano ∇^2 , e o último termo $V(\mathbf{r})$ representa o potencial ao qual a partícula está submetida. Nesse caso, $|\varphi(\mathbf{r})|^2$ é interpretado como a densidade de probabilidade da partícula ser encontrada na posição \mathbf{r} .

O potencial a ser estudado nesta dissertação é constituído de muitos núcleos e elétrons. A equação de Schrödinger para uma partícula pode ser estendida para um sistema de muitas partículas, reescrevendo-se o Hamiltoniano para levar em consideração a energia cinética de todas as partículas, as interações entre elas, entre elas e os núcleos, e entre os diferentes núcleos, como apresentado a seguir:

$$H = K + U_e + U_n + U_{en}, \quad (3.3)$$

onde K representa a energia cinética total de todas as partículas, U_e a interação Coulombiana entre os pares de elétrons, U_n a interação Coulombiana entre os pares de núcleos e U_{en} a interação Coulombiana entre os elétrons e os núcleos.

Assim, a equação de Schrödinger para muitos corpos é escrita na forma

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.4)$$

onde E e Ψ representam a energia total e a função de onda do sistema de muitas partículas, respectivamente.

Para um sistema de N elétrons com as coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, e M núcleos, com coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$, a função de onda de muitas partículas pode ser representada por:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (3.5)$$

Diferente do que ocorre na mecânica clássica, não é possível saber com exatidão a localização espacial de um elétron ou de um núcleo que compõem o sistema. Contudo, pode-se determinar a densidade de probabilidade de encontrar um elétron ou um núcleo em uma dada posição. Para um sistema de muitos corpos, a densidade de probabilidade de se encontrar o elétron 1 na posição \mathbf{r}_1 , o elétron 2 na posição $\mathbf{r}_2 \dots$, bem como o núcleo

1 na posição \mathbf{R}_1 , o núcleo 2 na posição $\mathbf{r}_2 \dots$, é expressa por [1,31]

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)|^2.$$

Em um sistema de muitos corpos, a energia cinética K é escrita de forma a levar em consideração o movimento de todos elétrons e núcleos:

$$K = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2, \quad (3.6)$$

onde m_e e m_I representam as massas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, ∇_i^2 é o Laplaciano agindo nas coordenadas do i -ésimo elétron e ∇_I^2 o Laplaciano atuando sobre as coordenadas do I -ésimo núcleo.

A energia potencial devida à interação de um elétron i localizado em \mathbf{r}_i com o elétron j localizado em \mathbf{r}_j é escrita como:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.7)$$

em que e representa a carga eletrônica e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Na equação acima foi excluída a interação de um elétron com ele próprio e a divisão por 2 aparece para corrigir a repetição dos pares de elétrons no somatório.

A energia de interação Coulombiana repulsiva, U_n , entre os pares de núcleos localizados em \mathbf{R}_I e \mathbf{R}_J é escrita como

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.8)$$

na qual Z_I e Z_J representam, respectivamente, os números atômicos do I -ésimo e do J -ésimo núcleo.

Por fim, a energia de interação entre os elétrons e os núcleos é escrita pela equação 3.9:

$$U_{en} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (3.9)$$

Substituindo as equações 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 na equação 3.4, a equação de Schrödinger para muitos corpos passa a ser escrita como

$$\left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right\} \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.10)$$

A equação 3.10 é tudo que se precisa conhecer para estudar o comportamento dos materiais no equilíbrio. O problema é que a solução da equação 3.10, mesmo para os sistemas mais simples, é muito difícil de ser encontrada. Na maior parte dos casos essa equação é praticamente impossível de ser resolvida analiticamente [1].

Vamos simplificar a equação 3.10 fazendo uma estimativa da ordem de magnitude das energias envolvidas. Como um resultado da mecânica quântica, sabemos que no estado fundamental do átomo de hidrogênio, o elétron tem uma órbita cujo raio médio é o raio de Bohr a_0 . Nesse caso a interação elétron-núcleo é:

$$E_{Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}, \quad (3.11)$$

em que E_{Ha} representa a energia de Hartree, que é da ordem de grandeza das energias resultantes da equação de Schrödinger de muitos corpos.

Assim, dividindo a equação 3.10 pela energia de Hartree teremos:

$$\left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} a_0^2 \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{m_I/m_e} a_0^2 \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{a_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} Z_I Z_J \frac{a_0}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,J} Z_I \frac{a_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right\} \Psi = \frac{E_{tot}}{E_{Ha}} \Psi \quad (3.12)$$

Analisando a equação 3.12, é notável como ela pode ser simplificada utilizando-se o sistema atômico de unidades, no qual a energia, a distância, a massa e a carga elétrica têm como unidades a energia de Hartree, E_{Ha} , o raio de Bohr, a_0 , a massa do elétron m_e , e a carga do elétron, e , respectivamente.

Desta forma, a equação de Schrödinger para muitos corpos no sistema atômico de unidades é escrita como segue:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{m_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,J} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.13)$$

Note-se que o Hamiltoniano da equação 3.13 continua representando as mesmas energias cinéticas e as respectivas interações entre as partículas: interação elétron-elétron, elétron núcleo e núcleo-núcleo. Nesse novo sistema de unidades (sistema atômico de unidades), o Hamiltoniano representativo do sistema a ser estudado é escrito apenas em termos do número atômico Z_I , das massas dos átomos m_I e das coordenadas dos elétrons e núcleos. Essa equação é a forma mais utilizada da equação de Schrödinger para descrever materiais por meio do cálculo de primeiros princípios.

Embora se tenha encontrado uma forma de tornar a equação de Schrödinger mais simples, ainda não se sabe como determinar sua solução. A equação que nos foi apresentada até o momento é muito geral, o que acaba dando a ideia de que uma solução para 3.13 não será somente muito complicada, mas também de pouca utilidade. Por este motivo é preciso limitar as possibilidades, considerando apenas moléculas e sólidos, bem como fazer algumas aproximações para tornar este trabalho menos difícil [1].

3.1 Aproximação de núcleos fixos

A primeira aproximação a ser feita será a aproximação de núcleos fixos, assumindo-se que os núcleos serão mantidos fixos em posições conhecidas. Essa aproximação se justifica em razão da massa do núcleo ser da ordem de 1840 vezes a massa do elétron. Como o elétron é muito mais leve que o núcleo, sua velocidade é muito maior, o que faz parecer que o núcleo esteja parado quando comparado ao rápido movimento dos elétrons. Esta aproximação é conhecida como aproximação de Born Oppenheimer.

Tendo em mente que o núcleo está fixo, somente os movimentos dos elétrons terão importância. Com isso, pode-se imaginar que o núcleo praticamente não realiza movimento. Fazer esta escolha implica que a parte da energia cinética do núcleo na equação de Schrödinger é nula, ou seja:

$$\sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2m_I} = 0$$

Como os núcleos são considerados fixos, a energia de repulsão Coulombiana entre elas é

constante,

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \text{constante.}$$

Assim, tomando-se como referência da energia do termo de repulsão Coulombiana núcleo-núcleo, a equação 3.13 é reescrita como:

$$\left[- \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,J} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.14)$$

Definindo o potencial de Coulomb referente à interação elétron-núcleo por:

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (3.15)$$

a equação 3.14 torna-se:

$$\left[- \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.16)$$

A equação 3.16 é conhecida como a equação fundamental da teoria da estrutura eletrônica. Um breve olhar sobre a equação 3.14 mostra-nos que a coordenada do núcleo não está mais representada explicitamente na equação 3.16. Analisando essa equação, pode-se simplificá-la ainda mais, definindo-se um Hamiltoniano para muitos elétrons:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.17)$$

Assim, a equação de Schrödinger 3.16 passa a ser escrita de forma compacta como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.18)$$

Vamos definir, para uso posterior, o Hamiltoniano de um sistema constituído de apenas um elétron i como segue:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_i) = - \frac{\nabla_i^2}{2} + V_n(\mathbf{r}_i), \quad (3.19)$$

de maneira que

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_i)\phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\phi(\mathbf{r}_i), \quad (3.20)$$

ou seja,

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_n(\mathbf{r}_i) \right] \phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\phi(\mathbf{r}_i), \quad (3.21)$$

onde $\phi(\mathbf{r}_i)$ representa a função de onda de um elétron com energia ε_i . Portanto, de acordo com as equações 3.16 e 3.19 pode-se escrever o Hamiltoniano de muitos corpos na forma:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.22)$$

que representa uma forma compacta de escrever a equação fundamental da estrutura eletrônica.

3.2 Aproximação de elétrons independentes

Até aqui nossos esforços tiveram a finalidade de encontrar uma forma de simplificar a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos. Embora já se tenham feito mudanças para simplificar a equação 3.16, esta ainda continua sendo uma equação difícil para ser solucionada. Analisaremos agora um caso bem particular da equação 3.17, em que eliminaremos o termo que descreve a repulsão Coulombiana entre os elétrons. Fazer isso é o mesmo que supor que não há qualquer interação entre os elétrons. Esta simplificação é conhecida como aproximação de elétrons independentes.

Retornando às equações 3.18 e 3.22, e eliminando o segundo termo dessa última equação, teremos como resultado,

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i^N \hat{H}_0(\mathbf{r}_i). \quad (3.23)$$

Ou seja, o Hamiltoniano de um sistemas de N elétrons independentes (não interagentes) é dado pela soma dos Hamiltoniano de cada elétron que constitui o sistema. Substituindo-se a equação acima na equação 3.18, pode-se escrever a equação de Schrödinger para N elétrons independentes como,

$$\sum_i^N \hat{H}_0(\mathbf{r}_i)\Psi = E\Psi \quad (3.24)$$

Uma possível solução para a equação 3.24 é dada pelo seguinte produto:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (3.25)$$

onde as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ do i -ésimo elétron são obtidas da solução da equação de Schrödinger de um elétron dada pela equação 3.20.

Substituindo a equação 6.19 na equação 3.24, resulta em

$$\left[\sum_i^N \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \right] \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) = E \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N).$$

Como o Hamiltoniano $\hat{H}_0(\mathbf{r}_i)$ atua apenas na função $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, pode-se escrever a equação acima como

$$\begin{aligned} & \left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \right] \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) + \phi_1(\mathbf{r}_1) \left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_2) \right] \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) + \\ & + \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_N) \phi_N(\mathbf{r}_N) \right] = E \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N). \end{aligned}$$

Substituindo-se os termos $\hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}_i)$, dentro dos colchetes da equação acima, por $\varepsilon_i \phi(\mathbf{r}_i)$, conforme a equação 3.20, pode-se escrever

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N. \quad (3.26)$$

Assim, a energia do sistema é dada pela soma das energias de cada partícula independente. Na aproximação de elétrons independentes, a melhor configuração de energia do sistema é obtida quando se preenchem os autoestados de energia de uma única partícula com um elétron em cada estado, começando por aquele que possui o menor autovalor.

A aproximação de elétrons independentes apresenta duas grandes falhas. A primeira é que a utilização da equação 6.19 como função de onda de muitos elétrons não obedece ao princípio da exclusão de Pauli. A condição forte do princípio da exclusão de Pauli é que a função deve trocar de sinal quando a posição de um par de elétrons é trocada. A segunda grande falha é que não leva em consideração a interação Coulombiana entre os elétrons, uma vez que esta interação é da mesma ordem de magnitude dos termos referentes à energia cinética e à interação elétron-núcleo no Hamiltonianos de muitos corpos dado pela equação 3.17.

3.3 Princípio da exclusão de Pauli

O princípio de Pauli estabelece que dois férmions (no presente caso, dois elétrons) não podem ocupar o mesmo estado quântico. Em outras palavras, o que isso quer dizer é que nunca pode haver mais de um férmion (um elétron) ocupando o mesmo estado quântico [30]. Contudo, quando estamos tratando de elétrons, que são partículas idênticas, não temos como distinguir uns dos outros. Como consequência disso, para os férmions a função de onda de muitos corpos deve mudar de sinal quando a posição de duas partículas quaisquer forem trocadas. Por esse motivo, um sistema que é composto por muitos elétrons sempre deve ser descrito por uma autofunção total anti-simétrica.

Para o caso particular de duas partículas, sem considerar o princípio da exclusão de Pauli, a função de onda Ψ é representada como o produto das funções de onda de cada elétron [30]

$$\Psi = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2),$$

onde $\phi_1(\mathbf{r}_1) \neq \phi_2(\mathbf{r}_2)$.

Levando em consideração o princípio da exclusão de Pauli, a função de onda de duas partículas passa a ser escrita como

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (3.27)$$

Verifica-se que a equação acima é anti-simétrica em relação à troca de $\mathbf{r}_1 \longleftrightarrow \mathbf{r}_2$, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1).$$

A equação 3.27 pode ser escrita na forma de uma determinante, como segue na equação abaixo

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

Considerando um sistema de N elétrons, a função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ pode

ser representada pelo determinante descrito a seguir:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix}, \quad (3.29)$$

conhecido como determinante de Slater para um sistema de N partículas fermiônicas, tendo o elétron como um caso particular.

3.4 Aproximação do campo médio

Na seção anterior descrevemos o problema de N partículas como N problemas de uma partícula, uma vez que a energia do sistema é simplesmente a soma das energias de cada partícula, e a função de onda é dada pelo determinante de Slater das N funções de onda de uma partícula. Embora os resultados considerando o princípio da exclusão de Pauli sejam mais próximos dos resultados experimentais do que não levando em consideração esse princípio, como se observa no caso do átomo de hélio [30], não é possível obter resultados mais precisos sem levar em consideração a interação elétron-elétron. Nesta seção vamos introduzir a interação Coulombiana entre os elétrons por meio da aproximação do campo médio.

Sabe-se da eletrostática, que uma distribuição de carga eletrônica $n(\mathbf{r})$ gera um potencial eletrostático $\varphi(\mathbf{r})$. Para se determinar o potencial gerado em qualquer ponto do material, é necessário a solução de uma equação diferencial parcial conhecida com equação de Poisson [32]. Esta equação estabelece a relação entre uma dada distribuição de carga $n(\mathbf{r})$ conhecida e o potencial elétrico por ela gerado, desde que existam densidades de cargas não nulas. Então, partindo da equação de Poisson:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}), \quad (3.30)$$

podemos associar este potencial eletrostático que é gerado ao potencial de Hartree, e ainda pode-se dizer que o potencial de Hartree satisfaz a equação de Poisson:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \therefore V_H(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r}). \quad (3.31)$$

A solução desta equação é dada por:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.32)$$

Isto nos mostra que, para cada elemento de volume $d\mathbf{r}'$, existe uma carga $dQ = -n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$ que gera um potencial no ponto dado por $\frac{dQ}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$.

Podemos aprimorar a equação 3.21 para elétrons independentes adicionando-lhe o termo de Hartree $V_H(\mathbf{r})$, dado pela equação 3.32, como a seguir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

A densidade de cargas $n(\mathbf{r}')$, que aparece na equação 3.32, é dada pelo produto da carga elétrica e com a densidade de probabilidade de encontrar um elétron em \mathbf{r}' , como abordaremos com detalhes mais à frente.

Nesta aproximação, leva-se em consideração a interação elétron-núcleo ($V_n(\mathbf{r})$) e a interação elétron-elétron por meio do potencial $V_H(\mathbf{r})$. Porém, o potencial de interação de um elétron com os outros elétrons, representado por $V_H(\mathbf{r})$ é apenas na média dos potenciais desses últimos sobre o primeiro.

Na prática, para se encontrar os autoestados de um sistema de N elétrons, supõe-se inicialmente que cada elétron tenha uma certa função de onda tentativa. Com as densidades eletrônicas correspondentes, obtidas do produto da carga eletrônica e pela densidade de probabilidade $|\Psi|^2$, calcula-se o campo médio $V_H(\mathbf{r})$ ao qual cada elétron está submetido, devido à presença dos demais $N-1$ elétrons. Conhecido $V_H(\mathbf{r})$, calcula-se as novas funções de onda de cada elétron. A partir dessas novas funções de onda, calcula-se o novo potencial $V_H(\mathbf{r})$. Esse processo é repetido ciclicamente até que as energias converjam para um determinado valor, dentro de uma certa precisão pré-estabelecida [1].

Portanto, o potencial de Hartree, V_H , é de fato uma média do potencial experimentado por cada elétron, razão pela qual essa aproximação é conhecida como aproximação do campo médio. Constituí-se em um método auto consistente, pois as equações oriundas deste procedimento devem ser resolvidas recursivamente até a convergência. Isso quer dizer que, conhecido o termo $V_H(\mathbf{r})$, obtém-se a função de onda ϕ_i dada pela equação equação 3.33. Com as novas funções de onda, obtém-se $n(\mathbf{r}')$ e determina-se o novo $V_H(\mathbf{r})$ com a solução da equação 3.32. A partir desse novo potencial $V_H(\mathbf{r})$, resolve-se novamente a equação 3.33, de onde obteremos as novas funções de onda ϕ_i . Esse procedimento é repetido até que a solução da atual função de onda seja igual, dentro de uma certa precisão, à solução do ciclo anterior. Mesmo com todos esses aprimoramento na busca de resultados mais precisos, a aproximação de campo médio não tem precisão suficiente para o estudo quantitativo das propriedades eletrônicas dos materiais na escala atômica.

3.5 Equações de Hartree-Fock

As equações de Hartree-Fock são muito utilizadas em cálculos *ab-initio*. Anteriormente concluímos que quando não consideramos a interação entre os elétrons, podemos escrever a função de onda de muitos corpos como um determinante de Slater, conforme apresentados na equação 3.29. No método de Hartree-Fock, vamos considerar que os elétrons interagem fracamente entre si, de modo que as funções de onda de muitas partículas continuem sendo dadas pelo citado determinante de Slater. Para encontrar funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$ faremos uso do cálculo variacional, sem levar em conta quaisquer interações de spin.

Para ilustrar o método de Hartree-Fock, vamos considerar um sistema de dois elétrons de acordo com a equação abaixo:

$$\left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.34)$$

A ideia chave do método de Hartree-Fock é procurar soluções das funções de onda na forma do determinante de Slater. Utilizando a definição deste determinante, a função de onda de dois elétrons é dada por

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)], \quad (3.35)$$

de maneira que a anti-simetria seja mantida.

Para o nosso propósito, a função de onda representada pela equação 3.35 não pode ser escrita como qualquer solução da equação 3.34. Ela deve ser a solução com a menor energia, ou seja, o que procuramos aqui é o estado fundamental eletrônico. Então, precisamos encontrar uma forma de calcular as funções de onda Ψ_1 e Ψ_2 que minimiza a energia total. O primeiro passo é escrever esta energia como um funcional explícito das funções de onda. Podemos multiplicar 3.18 em ambos os lados por Ψ^* e fazer a integração sobre todas as variáveis:

$$E = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \hat{H} \Psi, \quad (3.36)$$

combinado a equação 3.36 com as equações 3.35 e 3.34 podemos escrever:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | E | \Psi \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \\
&\quad - \langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\
&\quad + \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
&\quad - \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.
\end{aligned} \tag{3.37}$$

Considerando que as funções de onda sejam ortonormais, $\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$ e $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$, podemos simplificar a equação 3.37, na forma

$$\begin{aligned}
E &= \int d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \psi_2^*(\mathbf{r}) \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) \\
&\quad + \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
&\quad - \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Agora podemos procurar as funções ψ_1 e ψ_2 que minimizam o funcional da energia e que são matematicamente representados como $E = E[\psi_1, \psi_2]$, fazendo as derivadas funcionais de E com respeito a ψ_1 e ψ_2 iguais a zero, como segue:

$$\frac{\partial E}{\partial \psi_1} = 0 \quad e \quad \frac{\partial E}{\partial \psi_2} = 0. \tag{3.39}$$

Contudo, não podemos realizar este procedimento para minimizar a energia pois este funcional não satisfaz as condições de ortonormalização. Para resolver esse impasse, faremos uso do método dos multiplicadores de Lagrange. Para isto, precisaremos introduzir um novo funcional que incorpore estas restrições, fazendo

$$L[\psi_1, \psi_2, \lambda_{11}, \dots, \lambda_{22}] = E[\psi_1, \psi_2] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}]. \tag{3.40}$$

Note que o termo que está entre os colchetes do lado direito da equação 5.49 é necessário para fazer com que a substituição de L por E seja permitida. De posse disto, podemos escrever:

$$\frac{\partial L}{\partial \psi_i} = 0; \quad i = 1, 2 \quad e \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda_{i,j}} = 0; \quad i, j = 1, 2. \tag{3.41}$$

Se olharmos para a derivada que está relacionada aos multiplicadores de Lagrange, pode-se notar que agora elas satisfazem as condições de ortonormalidade. É válido lembrar que as derivadas em relação a Ψ_i^* e Ψ_i não são independentes, porém, por simplicidade, elas podem ser tratadas como tais.

Vamos agora calcular as derivadas na equação 3.38 com respeito a ψ_i^* . Por fins estéticos vamos definir,

$$G_1 = \int d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}).$$

Utilizamos a definição de derivada funcional:

$$\int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\partial G}{\partial \psi_1^*} = \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) \implies \frac{\partial G}{\partial \psi_1^*} = \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}). \quad (3.42)$$

Da mesma forma faremos para as outras derivadas:

$$\frac{\partial G_2}{\partial \psi_2^*} = \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) = \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}), \quad (3.43)$$

no qual definimos:

$$G_2 = \int d\mathbf{r} \psi_2^*(\mathbf{r}) \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}),$$

e ainda

$$\frac{\partial G_3}{\partial \psi_1^*} = \int \frac{d\mathbf{r}_2 \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \int \frac{d\mathbf{r}_2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \psi_1(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial G_4}{\partial \psi_1^*} = \int \frac{d\mathbf{r}_2 \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \int \frac{d\mathbf{r}_2 \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3.45)$$

Na equação acima definimos

$$G_3 = \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$G_4 = \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3.46)$$

e

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_{ij}} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}. \quad (3.47)$$

Das equações 3.42 a 3.46, encontramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \psi_1^*} &= \hat{H}_0(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}_2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \psi_1(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &\quad - \int \frac{d\mathbf{r}_2 \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \lambda_{11} \psi_1(\mathbf{r}) - \lambda_{12} \psi_2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \psi_2^*} &= \hat{H}_0(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}_1 |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &\quad - \int \frac{d\mathbf{r}_1 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \lambda_{21} \psi_1(\mathbf{r}) - \lambda_{22} \psi_2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.49)$$

Fazendo as derivadas acima iguais a zero, obtemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_0(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}_2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \psi_1(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ - \int \frac{d\mathbf{r}_2 \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} &= \lambda_{11} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{12} \psi_2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}_1 |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ - \int \frac{d\mathbf{r}_1 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} &= \lambda_{21} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{22} \psi_2(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Agora, vamos fazer uma mudança de variáveis na integração para \mathbf{r}' :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}' |\psi_2(\mathbf{r}')|^2 \psi_1(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ - \int \frac{d\mathbf{r}' \psi_2^*(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \lambda_{11} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{12} \psi_2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}' |\psi_1(\mathbf{r}')|^2 \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ - \int \frac{d\mathbf{r}' \psi_1^*(\mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \lambda_{21} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{22} \psi_2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Analisando as equações 3.52 e 3.53, podemos escrevê-las em função dos potenciais

de Hartree, V_H , e um potencial não local, V_X . Este último pode ser escrito como:

$$V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.54)$$

Após alguma álgebra, finalmente, podemos escrever a forma geral da equação de Hartree como:

$$[\hat{H}_0(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad \text{com } i = 1, 2. \quad (3.55)$$

Nesta aproximação introduzimos o potencial não local, V_X , o que dificulta significativamente a solução para esta aproximação.

Modelo de Thomas-Fermi

A teoria de Thomas-Fermi (TF) foi publicada independentemente por L. Thomas e E. Fermi por volta de 1927 [33]. Esta teoria, que atualmente é muito abordada nos livros texto, é útil para a solução de problemas de muitos corpos e também para fazer estimativas numéricas. No capítulo anterior, vimos que a grande dificuldade em resolver o problema de muitos corpos é encontrar a correspondente função de onda. Esta é uma tarefa desafiadora, e, quase sempre, é impossível encontrar tal função de onda analiticamente. Em geral, como não há possibilidade de trabalhar com a função de onda de muitos corpos, a teoria de TF surgiu para tirar o foco da função de onda de muitos corpos e concentrar-se apenas no cálculo da densidade eletrônica, pois a mesma pode ser medida, visualizada e calculada. Ou seja, a densidade eletrônica é uma boa observável física para o estudo de sistema de muitos corpos. O método de TF é uma aproximação semi-clássica. Por isso, algumas ideias são concebidas da mecânica quântica, porém todo o tratamento do problema será de forma clássica.

Para uma melhor compreensão da teoria de TF, vamos considerar o modelo de um gás de elétrons livres [26, 27]. Quando tratamos deste modelo, estão implícitas duas aproximações muito fortes. Primeiramente, quando se está considerando o modelo de um gás, precisamos ter em mente que não existe interação entre os elétrons. Com isso, pode-se considerar os elétrons como partículas independentes, de forma que eles se movimentem sem nenhuma relação uns com os outros.

Como estamos tratando de um modelo do gás de elétrons livres, a segunda consideração mais importante é dizer que esses elétrons não se encontram sob aplicação de um potencial externo. Sucintamente, o modelo a ser considerado será o de elétrons não interagentes que estão livres de ação de um potencial externo [34]. É válido ressaltar que este modelo não nos dá um ótimo resultado, pois as aproximações que foram feitas não são válidas para um sólido real, onde se sabe que neste caso há uma interação forte entre os elétrons.

Por esta teoria está focada na densidade eletrônica, é válido relembrar que para um partícula com função de onda $\varphi(\mathbf{r})$ a densidade eletrônica é simplesmente dada pela amplitude de probabilidade de se encontrar uma partícula próxima a uma determinada

posição [1, 30]

$$n(\mathbf{r}) = \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

Para um sistema de muitas partículas independentes, a densidade pode ser representada por:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \varphi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_2\dots d\mathbf{r}_N. \quad (4.2)$$

A equação 4.2 dá a probabilidade de encontrar qualquer partícula próxima a uma posição \mathbf{r} no espaço.

Considerando um gás de N elétrons, podemos escrever a Hamiltoniana de um elétron da seguinte forma:

$$H = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}. \quad (4.3)$$

Para o Hamiltoniano acima, a solução da equação de Schrödinger dá como autofunção

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.4)$$

e $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ como seus respectivos autovalores. Supondo que este gás esteja contido em um caixa de volume V e que se pode aproximar esta caixa por um cubo de lado L , pode-se escrever uma relação entre o V e L como:

$$L = V^{1/3}.$$

Aplicando as devidas condições de contorno na equação 4.4, podemos determinar os possíveis valores para k_x , k_y e k_z , que são escritos como

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad (4.5)$$

Da mesma forma procedemos para as direções y e z . Assim, o volume ocupado por cada ponto \mathbf{k} é $\frac{(2\pi)^3}{V}$.

Estando tratando de um gás de N elétrons, devemos levar em consideração o princípio da exclusão de Pauli, pelo qual dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Se o spin do elétron for considerado, cada vetor de onda pode conter dois elétrons em um mesmo nível, o que corresponde às configurações de “spin up” e “spin down”.

Considerando ainda que o fato de que os elétrons são férmions, eles precisam ser tratados de acordo com a estatística de Fermi-Dirac. Dessa forma, a construção do estado

fundamental de N elétrons é feita ocupando-se os níveis de menor energia até atingir o maior estado de energia. A energia correspondente ao último estado ocupado é chamada de energia de Fermi [26, 33, 34].

No estado fundamental, o número de elétrons é dado por

$$N = \frac{\frac{8}{3}\pi k_F^3}{(2\pi)^3/V}, \quad (4.6)$$

de onde obtemos que

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.7)$$

mostrando claramente que o vetor de onda de Fermi está relacionado apenas com a densidade eletrônica. O mesmo ocorre com a energia de Fermi:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.8)$$

Da teoria da mecânica quântica, sabe-se que o momento p é um operador, porém como se está considerando uma aproximação semi-clássica, p não atuará como um operador da mecânica quântica, mas sim uma função que possui dependência espacial [27, 31]. Introduzindo o número de onda $k(x)$ como função da coordenada x , e relacionando com comprimento de onda de Broglie $\lambda(x) = \frac{1}{k(x)}$, pode-se escrever a condição da aproximação semi-clássica:

$$\xi = \left| \frac{d\lambda(x)}{dx} \right| \ll 1.$$

Note que aqui, ξ é dependente apenas da posição da partícula e não há quaisquer parâmetros quânticos envolvidos nessa relação. Voltando a equação 4.6, é possível fazer uma relação com o momento de Fermi, p_F , e encontrar uma expressão para a densidade eletrônica:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi p_F^3}{3h^3}. \quad (4.9)$$

Também é possível inverter a equação 4.9 e encontrar o valor do momento de Fermi:

$$p_F = \left[\frac{3h^3}{8\pi} n \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (4.10)$$

o que mostra que o momento de Fermi depende apenas da densidade eletrônica, fato este que está em concordância com as equações 4.7 e 4.8.

Assumindo que os elétrons se movam como partículas clássicas e sabendo que não

há interação entre eles, a energia de Fermi é escrita como:

$$E_F = \frac{p_F^2(\mathbf{r})}{2m}, \quad (4.11)$$

que é apenas a parte da energia cinética das partículas. Fazendo a substituição da equação 4.10 na 4.11, teremos como resultado:

$$E_F = \frac{1}{2m} \left[\frac{3h^3}{8\pi} \right]^{\frac{2}{3}} n^{2/3}. \quad (4.12)$$

A equação 4.12 dá a energia máxima de distribuição dos elétrons. Com isso, podemos calcular a energia por partícula ou a densidade de energia cinética:

$$\begin{aligned} t = \frac{T}{V} &= \frac{1}{V} \int \frac{p^2}{2m} dN = \frac{1}{V} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \cdot \frac{8\pi p^2 V}{h^3} dp \\ t &= \frac{8\pi}{2mh^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{8\pi}{10mh^3} p_F^5. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Substituindo a equação 4.10 na 4.13, teremos como resultado:

$$t = \frac{8\pi}{10mh^3} \left[\frac{3h^3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right]^{5/3},$$

ou ainda,

$$t = \gamma [n(\mathbf{r})]^{5/3} \quad (4.14)$$

onde

$$\gamma = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (4.15)$$

Podemos assumir agora a existência de uma energia potencial que é causada não pela interação entre os elétrons, e sim, pela aplicação de um campo externo bem como uma interação do tipo eletrostática, que é causada pela interação do elétron com a densidade eletrônica [33]. Desta forma, a energia potencial será dada pela soma desses dois tipos de interações:

$$U = \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (4.16)$$

De posse das energias cinética e potencial, estamos aptos a calcular a energia total do sistema somando todas as suas contribuições: a energia cinética total, dada pela integral em todo o espaço da densidade da energia cinética representada pela equação 4.14, e a

energia potencial total, dada pela equação 4.16, como apresentado abaixo,

$$E_{tot} = \gamma \int [n(\mathbf{r})]^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (4.17)$$

Para determinar a energia do estado fundamental, vamos minimizar a equação 4.17 em relação à densidade eletrônica. Para minimizar E_{tot} será preciso o uso do método dos multiplicadores de Lagrange, cujo objetivo principal é introduzir uma nova variável para retirar os vínculos da equação a ser solucionada. O vínculo que impede a minimização da energia é dado por:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (4.18)$$

A equação 4.17 deve ser minimizada com respeito a $n(\mathbf{r})$. Para isso, μ foi introduzido como o multiplicador de Lagrange:

$$\delta(E_{tot} - \mu N) = 0 \quad (4.19)$$

O termo $\mu = \frac{\partial E_{tot}}{\partial N}$ neste caso tem o significado do potencial químico. Então, diferenciando 4.17 em relação a densidade eletrônica, e igualando à zero para encontrar a energia mínima teremos:

$$\delta(E_{tot} - \mu N) = \int \left[\frac{5}{3}\gamma [n(\mathbf{r})]^{\frac{2}{3}} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \mu \right] \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (4.20)$$

ou ainda,

$$\mu = \frac{5}{3}\gamma [n(\mathbf{r})]^{\frac{2}{3}} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.21)$$

A equação 4.21 é a forma integral da equação de Thomas-Fermi que determina a distribuição de equilíbrio da densidade eletrônica [33, 34].

Podemos escrever a equação 4.21 em termos de k_F e p_F , usando as equações 4.9 e 4.10, de maneira que aquela equação passe a ser escrita como

$$\mu = \frac{p_F(\mathbf{r})}{2m} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{3\pi^2} \int \frac{k_F^3(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (4.22)$$

Embora a teoria de TF ofereça uma boa aproximação, não se pode dizer que a mesma não possua limitações. Como considerou-se uma abordagem semi-clássica do problema, tem-se que para grandes distâncias a aproximação deixa de ser válida.

Teoria do Funcional da Densidade

No capítulo anterior, usamos a equação de Schrödinger para resolver o problema de muitos corpos utilizando-se o método de Hartree-Fock. Embora esse método tenha apresentado resultados razoáveis para sistemas mais simples, como o átomo de hélio, não é preciso o suficiente para estudar sistemas mais complexos, como as propriedades eletrônicas de um metal ou semicondutor, por exemplo. Na busca por um método que solucionasse com melhor precisão a equação de Schrödinger de muitos corpos, W. Kohn apresentou uma metodologia pela qual as propriedades do estado fundamental de um sistema de muitos corpos são calculadas em termos da densidade das partículas do referido sistema, como descrito a seguir.

Por volta de 1964 W. Kohn e P. Hohenberg [35] publicaram um trabalho onde introduziram um tratamento da mecânica quântica, tendo como base a densidade eletrônica do sistema. Outro trabalho feito com o mesmo tratamento foi apresentado um ano depois, em 1965, por W. Kohn e L. Sham [36]. Ambos os trabalhos deram origem à teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*), que tornou-se um método muito utilizado para prever as propriedades da estrutura eletrônica de um material, constituindo-se em uma alternativa para os cálculos de primeiros princípios para estudar o estado fundamental de determinados sistemas [1, 34, 37].

Trinta e quatro anos depois (1998), Kohn foi agraciado com o Prêmio Nobel pelo desenvolvimento da DFT. Este método ainda hoje é um dos mais precisos e promissores para estudar a estrutura eletrônica dos materiais, tem uma vasta aplicabilidade, fornece as propriedades do estado fundamental do sistema considerado e faz uma boa previsão das propriedades moleculares.

Este método é muito utilizado em sistemas de muitas partículas (núcleos e elétrons). Por meio dele pode-se obter resultados muito precisos. Por esse motivo, a DFT é amplamente utilizada para estudar diversos tipos de materiais, entre eles, os materiais poliméricos, que é a classe de material alvo da presente pesquisa.

5.1 O Hamiltoniano de Muitas Partículas

Neste capítulo vamos apresentar como, por meio da Teoria do Funcional Densidade, podemos encontrar o estado fundamental do Hamiltoniano de N partículas, submetidas a um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, escrito em unidades atômicas como

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (5.1)$$

No caso aqui estudado, de um sistema de elétrons interagentes entre si, o potencial externo é aquele devido à interação Coulombiana entre os elétrons e os núcleos. A energia do sistema é dada por

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (5.2)$$

em que $|\Psi\rangle$ representa a função de ondas de muitos elétrons

$$|\Psi\rangle = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (5.3)$$

Substituindo o *ket* e o *bra* da equação 5.2 pela função de onda dada pela equação 5.22 e o seu respectivo conjugado, a energia de muitos corpos pode ser escrita como

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.4)$$

Considerando que no sistema cartesiano $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, a integral múltipla acima possui $3N$ dimensões. Para um nanocluster com 100 átomos de ouro (Au), por exemplo, cujo número atômico é 79, o que leva a um total de 7.900 elétrons, a função de onda de muitos corpos teria dimensão maior que 23.000, o que tornaria o seu cálculo computacional da energia muito dispendioso.

Um funcional $f[g]$ de uma função $g(\xi)$ é definido como

$$f[g] = \int_{\xi_1}^{\xi_2} g(\xi) d\xi. \quad (5.5)$$

Assim, da equação 5.4 podemos dizer que a energia é um funcional da função de onda, $E[\Psi]$. Qualquer mudança na energia do sistema deve estar associada com alguma variação da função de onda de muitos corpos [1].

Contudo, a utilização direta da função de onda para obter a energia tem um custo computacional muito alto, pois, como visto, as funções de onda geram um espaço de dimensão $3N$. Hohenberg e Kohn desenvolveram uma teoria levando em conta que a energia do estado fundamental de um sistema de muitos corpos é um funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, $E[n(\mathbf{r})]$, em que $\mathbf{r} = (x, y, z)$, que possui dimensão 3. Nesse caso, em lugar de se desenvolver a integral que aparece na equação 5.4 em $3N$ dimensões, passa-se a fazê-lo em dimensão 3.

Com a finalidade de escrever o Hamiltoniano dado pela equação 5.1 em uma forma mais compacta, vamos definir o primeiro e o segundo termos daquela equação, respectivamente, por \hat{T} e \hat{U} :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (5.6)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (5.7)$$

em que \hat{T} representa a energia cinética e \hat{U} a energia potencial de interação coulombiana entre todos os elétrons. Com isso, a equação 5.1 passa a ser escrita na forma compacta dada por

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \hat{T} + \hat{U} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i). \quad (5.8)$$

e a energia $E = \langle \Psi | \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi \rangle$, toma a forma

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle. \quad (5.9)$$

Vamos escrever o último termo da equação 5.9 em função da densidade eletrônica das partículas $n(\mathbf{r})$. Esta é obtida a partir do conhecimento das funções de onda, calculando-se o valor esperado do operador densidade,

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (5.10)$$

como a seguir:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (5.11)$$

Considerando $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ normalizada e substituindo a equação 5.10 na equa-

ção 5.11, obtemos

$$\begin{aligned}
n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle \\
&= N \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle,
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Na passagem da terceira para a última linha da equação 5.12 usamos a simetria de $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, isto é,

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \\
&= \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \\
&= \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{5.13}$$

A equação 5.12 pode ainda ser escrita na forma integral,

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \tag{5.14}$$

Podemos, então, determinar o último termo da equação 5.9 em função de $n(\mathbf{r})$, calculando o valor esperado de $\sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i)$,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) | \Psi \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\
&= \sum_{i=1}^N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 V_{\text{ext}}(r_i) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N.
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Para maior clareza, vamos escrever o somatório acima por extenso, de forma que

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) | \Psi \rangle &= \int V_{\text{ext}}(r_1) d\mathbf{r}_1 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \\
&\quad \int V_{\text{ext}}(r_2) d\mathbf{r}_2 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N + \dots + \\
&\quad \int V_{\text{ext}}(r_N) d\mathbf{r}_N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N-1}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Da simetria das funções de onda, conforme a equação 5.13, os termos da soma

representada pela equação 5.16 são iguais, de maneira que podemos escrever

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) | \Psi \rangle = \int V_{\text{ext}}(r) d\mathbf{r} \left[N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \right]. \quad (5.17)$$

Na equação acima, identificamos o termo entre colchetes como a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, dada pela equação 5.14, o que nos permite escrever $\langle \Psi | \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) | \Psi \rangle$ em função de $n(\mathbf{r})$ como

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) | \Psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(r) d\mathbf{r} \quad (5.18)$$

Finalmente, substituindo a equação 5.18 na equação 5.9 obtemos a energia em termos da densidade eletrônica, como apresentado abaixo:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle. \quad (5.19)$$

Essa é a equação fundamental da Teoria do Funcional Densidade. Dessa equação observamos que a energia é um funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Hohenberg e Kohn deram uma grande contribuição para a determinação dos estados de muitas partículas, cuja energia é dada pela equação acima, tendo como base dois teoremas fundamentais, que enunciaremos e demonstraremos na seção seguinte.

5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional Densidade está alicerçada em dois teoremas demonstrados por P. Hohenberg e W. Kohn [35], que apresentaremos a seguir. Os enunciados e demonstrações seguirão os passos do excelente livro *Electronic Structure* de Richard M. Martin [38].

Teorema 1 *Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, exceto por uma constante, o potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ é unicamente determinado pela densidade de muitas partículas no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.*

Corolário 1 *Uma vez que o Hamiltoniano é então completamente determinado a menos de uma constante de deslocamento da energia, segue-se que as funções de onda de muitos corpos para todos os estados (fundamental e excitados) são determinadas. Portanto todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dada apenas a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.*

A demonstração desse teorema é por redução ao absurdo. Para tal faremos o seguinte procedimento: a admitindo-se que a densidade de partículas no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ possa corresponder a dois potenciais externos diferentes, chega-se a resultados inconsistentes.

Vamos começar a prova do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn supondo que existam dois potenciais externos diferentes $V_{\text{ext}}^{(1)}$ e $V_{\text{ext}}^{(2)}$, além de uma constante, que produzem a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, denominada $n_0(\mathbf{r})$. A esses potenciais correspondem duas funções de onda de muitos corpos do estado fundamental diferentes $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$, respectivamente, considerando-se que no estado fundamental o sistema seja não degenerado. Da equação 5.19, as energias dos estados fundamentais correspondentes aos Hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$ são

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi^{(1)} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (5.20)$$

e

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi^{(2)} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi^{(2)} \rangle. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Como, por construção, $\Psi^{(2)}$ não é o estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, então

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (5.22)$$

Podemos escrever o segundo termo da desigualdade acima como

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (5.23)$$

Substituindo a equação 5.23 na equação 5.22, temos

$$E^{(1)} < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (5.24)$$

Das equações 5.20 e 5.21, tiramos que

$$\begin{aligned}
\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle - \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\
&= \int n(\mathbf{r}) \left[V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{5.25}$$

Substituindo a primeira linha da equação 5.21 e a equação 5.25 na equação 5.24, encontramos

$$E_1 < E_2 + \int n(\mathbf{r}) \left[V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}. \tag{5.26}$$

Se fizermos o mesmo procedimento para E_2 , a partir da equação

$$E_2 = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle, \tag{5.27}$$

encontraremos o seguinte resultado:

$$E_2 < E_1 + \int n(\mathbf{r}) \left[V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}. \tag{5.28}$$

Finalmente, somando as equações 5.26 e 5.28, lado a lado, obtemos,

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \tag{5.29}$$

Portanto, partindo da suposição de que dois potenciais externos diferentes, além de uma constante, produzem a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, chegamos ao absurdo representado pela equação 5.29, ficando, assim, provado o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn.

A seguir, enunciaremos e apresentaremos a prova do segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

Teorema 2 *Pode-se definir um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\mathbf{r})$, válida para qualquer potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Para qualquer $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particular, a energia exata do estado fundamental do sistema é o valor global mínimo desse funcional, e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a exata densidade $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental.*

Corolário 2 *O funcional $E[n]$ sozinho é suficiente para determinar a exata densidade e energia do estado fundamental. Em geral, os estados excitados dos elétrons devem ser*

determinados por outros meios. Mesmo assim, o trabalho de Mermin [39] mostra que as propriedades do equilíbrio termodinâmico, tais como calor específico, são determinadas diretamente do funcional da energia livre da densidade.

Para provarmos o **Teorema 2**, observamos do **Corolário 1** que todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dada apenas a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Portanto, cada uma das propriedades do sistema pode ser vista como um funcional de $n_0(\mathbf{r})$, inclusive o funcional da energia total,

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (5.30)$$

onde o índice HK refere-se a Hohenberg-Kohn e não estamos explicitando a interação núcleo-núcleo. Vamos definir o funcional F_{HK} referente à energia interna do sistema, a cinética e a potencial devido à interação elétron-elétron,

$$F_{\text{HK}} = T[n] + E_{\text{int}}[n], \quad (5.31)$$

que é um funcional 5.31 universal, uma vez que a energia cinética e a energia potencial da interação elétron-elétron dependem apenas da densidade eletrônica.

Consideremos agora um sistema com densidade do estado fundamental $n^{(1)}$, correspondendo à função de onda do estado fundamental $\Psi^{(1)}(\mathbf{r})$. Assim, o valor esperado do Hamiltoniano no estado fundamental único é

$$E^{(1)} = E_{\text{HK}}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (5.32)$$

Tomando uma outra densidade $n^{(2)}$, correspondente a uma função de onda $\Psi^{(2)}(\mathbf{r})$, teríamos a seguinte desigualdade

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}, \quad (5.33)$$

isto é, a energia do novo estado $E^{(2)}$ é maior que $E^{(1)}$. Em outras palavras, a energia em termos do funcional de Hohenberg-Kohn $E_{\text{HK}}[n]$ calculada com a densidade do estado fundamental é menor que a energia calculada com qualquer outra densidade.

5.3 Equações de Kohn-Sham

Na seção anterior apresentamos os teoremas de Hohenberg-Kohn, pelos quais a energia total de um sistema de muitos corpo é um funcional da densidade eletrônica do

estado fundamental. No entanto, o grande desafio é encontrar a forma de tal funcional.

Em um sistema real, os elétrons interagem entre si, o que dificulta sobremaneira a solução da equação de Schrödinger para muitos corpos. O problema começa pelo total desconhecimento do funcional da energia cinética de um sistema em que as partículas interagem entre si. Como o funcional depende da densidade, Kohn e Sham propuseram um modelo pelo qual considera-se o funcional da energia cinética o mesmo funcional da energia cinética de um sistema de partículas livres, porém usando a densidade correspondente ao sistema em que as partículas interagem entre si, isto é, a densidade do sistema real. Com esse modelo, procede-se a uma aproximação do funcional da parte da energia cinética. O erro introduzido ao adotar-se o funcional da energia cinética das partículas livres, usando-se a densidade real, é compensado alterando-se os demais termos do funcional total.

Em seu famoso artigo de 1965, intitulado *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effectes* [36], W. Kohn e L. J. Sham propuseram um método para resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos correspondente ao Hamiltoniano dado pela equação 5.1, que reproduzimos abaixo

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

O sistema real é substituído pelo *Hamiltoniano auxiliar* de partículas não interagentes, descrito como

$$\hat{H}_{\text{aux}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (5.34)$$

Na construção desse Hamiltoniano auxiliar são feitas as seguintes suposições:

1. A densidade do estado fundamental exata pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes.
2. O Hamiltoniano auxiliar é escolhido de maneira que tenha o operador cinético usual e um potencial local efetivo agindo sobre os elétrons no ponto \mathbf{r}

Considerando um sistema com N elétrons independentes, a densidade do sistema auxiliar é dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (5.35)$$

onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ representa o i -ésimo orbital ocupado no estado fundamental, com energia ε_i . A energia cinética das partículas independentes, que representaremos por T_s , é escrita

como

$$\begin{aligned} T_s &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i(\mathbf{r}) | \nabla_i^2 | \Psi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.36)$$

A interação coulombiana entre os elétrons, dada pelo último termo da equação 5.1, é substituída pela energia de Hartree, escrita em termos da densidade eletrônica,

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5.37)$$

A metodologia de Kohn-Sham consiste em reescrever a expressão para a energia do estado fundamental de Hohenberg-Kohn, dada pela equação 5.30, reproduzida abaixo,

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}),$$

na forma a seguir:

$$E_{\text{HK}}[n] = T_s[n] + T[n] - T_s[n] + E_{\text{Hartree}} + E_{\text{int}}[n] - E_{\text{Hartree}} + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (5.38)$$

onde, simplesmente, acrescentamos e subtraímos os termos $T_s[n]$ e $E_{\text{Hartree}}[n]$, de modo que não alteramos o valor de $E_{\text{HK}}[n]$ da equação 5.1. Os termos $T_s[n]$ e $E_{\text{Hartree}}[n]$ representam, respectivamente, a energia cinética e a energia de interação elétron-elétron do sistema auxiliar de partículas independentes, escritos em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do sistema real. A energia $E_{\text{Hartree}}[n]$ é a energia de campo médio produzida pela interação de uma partícula com a distribuição contínua de cargas de todas as demais partículas do sistema.

Agora vamos reagrupar os termos da equação 5.38, escrevendo

$$E_{\text{HK}}[n] = T_s[n] + E_{\text{Hartree}} + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + (T[n] - T_s[n]) + (E_{\text{int}}[n] - E_{\text{Hartree}}). \quad (5.39)$$

O termo $(T[n] - T_s[n])$ é a diferença entre a energia cinética do sistema real e do sistema auxiliar de partículas independentes. O termo $(E_{\text{int}}[n] - E_{\text{Hartree}})$ é a diferença entre a energia de interação elétron-elétron do sistema real e a interação de campo médio de Hartree.

Kohn e Sham [36] definiram a energia de troca e correlação, $E_{xc}[n]$, como

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (E_{\text{int}}[n] - E_{\text{Hartree}}), \quad (5.40)$$

de maneira que a energia $E_{\text{HK}}[n]$ dada pela equação 5.39 passa a ser escrita como

$$E_{\text{HK}}[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{xc}[n]. \quad (5.41)$$

Na equação 5.41, todos os termos são funcionais da densidade do sistema real, $n(\mathbf{r})$, inclusive o termo da energia de troca e correlação $E_{xc}[n]$. Da equação 5.40, a energia $E_{xc}[n]$ é a diferença entre a soma da energia cinética e de interação interna (interação elétron-núcleo) do sistema real e a correspondente energia do sistema fictício (auxiliar) de partículas independentes, com a substituição da interação elétron-elétron pela energia de Hartree. Portanto, todos os efeitos de muitos corpos estão incorporados na interação de troca e correlação $E_{xc}[n]$.

Conhecendo-se o funcional universal (dependente apenas de $n(\mathbf{r})$) $E_{xc}[n]$, dado pela equação 5.40, pode-se determinar a energia exata do estado fundamental e a densidade do problema de muitos-elétrons resolvendo-se a equação de Kohn-Sham para partículas independentes, cuja derivação apresentaremos a seguir.

Vamos reescrever a equação 5.40, com a energia cinética $T_s[n]$ colocada em termos da função de onda $\Psi_i(\mathbf{r})$, de acordo com a equação 5.36, e a energia de Hartree em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, conforme a equação 5.37. Por razão de simplicidade de notação nas derivações seguintes, vamos definir $F[n] \equiv E_{\text{HK}}[n]$, escrevendo

$$F[n] = - \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \Psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n]. \quad (5.42)$$

Na equação 5.42 nada se sabe a respeito de como calcular a densidade eletrônica, visto que, não há nada conhecido em relação à energia de troca e correlação do sistema $E_{xc}[n]$.

Utilizando o fato de que no estado fundamental a energia é um funcional da densidade, foi verificado [1, 38] que n_0 é a função que minimiza a energia total no estado fundamental do sistema. Empregando-se o uso de uma função que minimiza a energia total, pode-se obter

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (5.43)$$

A densidade $n(\mathbf{r})$ pode ser expressa em termos da função de onda no sistema fictício que está sendo considerado, ou seja, pode ser expressa em termo das funções de onda de Kohn-Sham, de forma que:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.44)$$

Para utilizar a equação 5.43 precisamos utilizar a definição da *regra da cadeia* para derivadas funcionais [40]. Dados um funcional F da função $g(\mathbf{r})$, uma função arbitrária $h(\mathbf{r})$, e um parâmetro real ϵ , a derivada funcional de F em relação a g é a função que satisfaz a seguinte propriedade:

$$\int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta F(\mathbf{r})}{\delta g} = \left. \frac{d}{d\epsilon} F[g(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})] \right|_{\epsilon=0}. \quad (5.45)$$

Aplicando a regra da cadeia dada pela equação 5.45 à derivada do funcional F em relação às funções de onda Ψ_i^* , encontramos:

$$\frac{\delta F}{\delta \Psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \Psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \Psi_i. \quad (5.46)$$

Usando o resultado da equação 5.43 na equação 5.46, temos

$$\frac{\delta F}{\delta \Psi_i^*} = 0. \quad (5.47)$$

Vamos considerar que as funções de Kohn-Sham $\Psi_i(\mathbf{r})$ devem satisfazer a condição de ortonormalidade

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (5.48)$$

Isso nos garante que a densidade eletrônica dada pela equação 5.44 é corretamente normalizada para N elétrons.

Para levar em conta as restrições estabelecidas pelas equações 5.47 e 5.48, iremos introduzir o método dos multiplicadores de Lagrange:

$$\mathcal{L} = F - \sum_{ij} \lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}], \quad (5.49)$$

onde λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange. Para encontrar os extremos desse novo funcional \mathcal{L} , fazemos

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \Psi_i^*} = 0, \quad (5.50)$$

o que resulta em

$$\frac{\delta F}{\delta \Psi_i^*} = \sum_j \lambda_{ij} \Psi_j. \quad (5.51)$$

Podemos calcular a derivada funcional $\delta F/\delta \Psi_i^*$ inserindo a equação 5.42 na equação 5.46, cujo resultado é substituído na equação 5.51, com o que obtemos

$$\begin{aligned} \sum_j \lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}) &= \frac{\delta}{\delta n} \left\{ - \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \Psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n] \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned} \sum_j \lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}) &= -\frac{\nabla^2}{2} \Psi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n} \left\{ \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n] \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.53)$$

Utilizando a definição de derivada funcional dada pela equação 5.45 na equação acima, obtemos

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta}{\delta n} E_{\text{xc}} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}). \quad (5.54)$$

Ou ainda, identificando o segundo termo entre colchetes da equação acima como V_{Hartree} , escrevemos

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}), \quad (5.55)$$

onde

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}, \quad (5.56)$$

que representa o potencial de troca e correlação. Depois de alguma álgebra, pode-se mostrar que a equação 5.55 reduz-se a

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_j(\mathbf{r}), \quad (5.57)$$

que são conhecidas como as equações de Kohn-Sham.

Se o valor de V_{xc} for conhecido, a energia no estado fundamental poderá ser calculada. De fato, sabe-se que deve existir um funcional que permita calcular esta energia. O problema continua sendo que este funcional ainda é desconhecido. Assim, não é mais necessário construir modelos aproximativos para resolver a equação de Schrödinger, porém ainda é necessário construir aproximações para este funcional.

5.4 Aproximação da Densidade Local – LDA

Cronologicamente, o que estudou-se até agora foram as aproximações utilizadas para permitir o entendimento de um sistema de muitos corpos. Partindo da teoria de Thomas e Fermi até as Equações de Kohn-Sham, observou-se que mesmo com toda a precisão que a teoria do funcional da densidade pode fornecer, ainda existem limitações acerca de como conseguir a solução de uma equação que nos informe todas as propriedades de um sistema de muitos corpos, no estado fundamental, uma vez que não é possível determinar uma forma exata para os funcionais de troca e correlação. Nesse âmbito, a aproximação da densidade local faz-se necessária.

Esta aproximação ganhou esse nome por depender apenas da densidade, em função das coordenadas onde o funcional é analisado, ou seja, um termo local. Conforme já foi feito ao tratar da aproximação de Thomas e Fermi, será considerado um gás de elétrons homogêneo, contudo agora serão inclusos os efeitos de correlação eletrônica.

Lembrando do que foi tratado no capítulo 2, a equação de Schrödinger para um gás de elétrons livres é escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi &= \varepsilon \phi \\ \nabla^2 \phi &= -\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon \phi \end{aligned} \quad (5.58)$$

Resolvendo-se a equação acima, encontra-se o valor da função de onda para as devidas condições de contorno. Neste caso será:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

e os autovalores de energia são:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2},$$

que também é conhecido como relação de dispersão.

O principal motivo de utilizar o modelo do gás de elétrons homogêneo, é que todas as propriedades dependem apenas da densidade eletrônica do sistema. Com isso, a energia

de troca e correlação na aproximação de densidade local, $E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$, pode ser escrita em função da densidade eletrônica como

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (5.59)$$

em que ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação para o modelo considerado. É válido notar ainda que a mesma depende de forma explícita da densidade eletrônica.

A energia de troca e correlação apresentada na equação 5.59 pode ser separada em duas componentes, a energia de troca, $E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})]$, e a energia de correlação, $E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})]$, escrita na forma

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})]. \quad (5.60)$$

A energia de troca para um sistema homogêneo de elétrons pode ser calculada analiticamente [1], cujo resultado é

$$E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.61)$$

A energia de correlação, mesmo para um sistema homogêneo de elétrons, é bem mais complexa, não havendo uma função explícita para representá-la. Esta energia foi obtida através por Ceperly e Alder em 1980 [36,41], resolvendo a equação de Schrödinger para sistema de muitos corpos utilizando métodos estocásticos numéricos [1]. Um ano depois, os dados obtidos por Ceperly e Alder foram parametrizados por Perdew and Zunger [42], determinando assim, a forma da energia de correlação

$$E_c^{LDA}(r_s) = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D). \quad (5.62)$$

A equação 5.62 pode ser definida nos seguintes intervalos:

$$E_c^{LDA}(r_s) = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s & \text{se } r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} & \text{se } r_s \geq 1 \end{cases} \quad (5.63)$$

no qual a notação r_s representa o raio de Wigner-Seitz e que também pode ser relacionado à densidade eletrônica.

O único termo que ainda não se conhece para resolver as equações de Kohn-Sham é o potencial de troca e correlação. Dito isso, pode-se utilizar a equação 5.59 para fazer

esse cálculo, lembrando que equação 5.61 dá a energia de troca e correlação. Com isso:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}.$$

Analogamente, podemos obter,

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$V_x(\mathbf{r}) = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (5.64)$$

Note que o potencial de troca e correlação depende explicitamente da densidade, de forma que ainda é necessário conhecer a densidade eletrônica exata no ponto que se está considerando.

Na figura 5.1 a densidade eletrônica de um sólido real $n(\mathbf{r})$ varia com a posição, estando representada pela linha vermelha. Vamos dividir o espaço em cinco regiões, com as densidades média n_1, n_2, \dots, n_5 . Na aproximação LDA, tratamos cada uma dessas regiões como se fosse constituída de um gás uniforme de elétrons com as densidades n_1, n_2, \dots, n_5 . Dependendo do valor da posição, para cada região calculamos as energias de troca e de correlação aplicando as equações 5.61 e 5.63, respectivamente, em que as densidades são dadas pelas médias da densidade do sistema real em cada região do espaço.

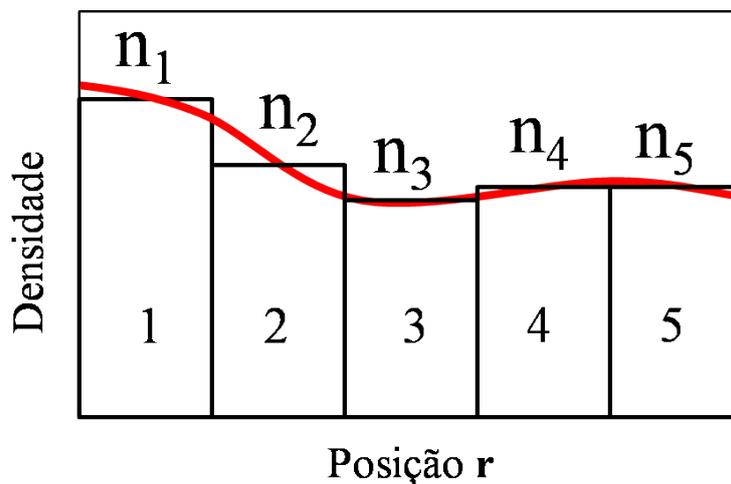


Figura 5.1 - Representação pictórica da densidade eletrônica do sistema real em função da posição, cujos valores médios em cada região são utilizados nas equações 5.61 e 5.63 das energias de troca e de correlação de um gás uniforme de elétrons, constituindo-se na aproximação LDA.

5.5 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

Na seção anterior verificamos que a energia de troca e correlação na aproximação LDA é conhecida. Separamos essa energia na soma de dois termos, a energia de correlação e a energia de troca. A energia de troca é dada pela equação 5.61 e a de correlação pela equação 5.63. Nessa aproximação, a energia de troca de um sistema real é tomada como sendo a mesma de um gás uniforme de elétrons (em que a densidade eletrônica é constante em qualquer ponto do espaço), substituindo-se em cada ponto \mathbf{r} a densidade do gás uniforme de elétrons pela densidade do sistema real. Existem várias formas de melhorar essa aproximação para a energia de troca e correlação de um sistema, sendo a mais largamente utilizada a aproximação do gradiente generalizado, GGA, de *generalized gradient approximation* [1, 43–45]. Nessa aproximação, além de definir a energia de troca e correlação em termos da densidade local, inclui-se também o gradiente da densidade em cada ponto do espaço. Como existem várias formas de incluir o gradiente, existem também vários tipos de funcionais GGA. Um dos mais usados nos cálculos do estado sólido é o funcional devido a Perdew, Burke e Ernzerhof [45, 46] (PBE).

Assim, podemos sintetizar o potencial de troca e correlação na aproximação LDA e CGA como segue:

$$V_{xc}^{\text{LDA}} = V_{xc}^{\text{gás de elétron}}[n(\mathbf{r})] \quad (5.65)$$

$$V_{xc}^{\text{CGA}} = V_{xc}^{\text{gás de elétron}}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})], \quad (5.66)$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica do sistema real. Existem outros funcionais que utilizam mais informação sobre a densidade eletrônica, como o funcional meta-GGA, que inclui informações sobre a densidade $n(\mathbf{r})$, o gradiente de $n(\mathbf{r})$, $\nabla n(\mathbf{r})$, e o Laplaciano de $n(\mathbf{r})$, $\nabla^2 n(\mathbf{r})$.

Metodologia

Neste capítulo apresentaremos a metodologia utilizada na aplicação da teoria do funcional da densidade (DFT de *Density Functional Theory*), conforme apresentada nos capítulos precedentes.

6.1 Solução das equações de Kohn-Sham

No cálculo de primeiros princípios aqui desenvolvidos foi utilizada a teoria do funcional da densidade, implementada com o programa computacional *Quantum Espresso*. Esse programa é baseado em ondas planas e pseudopotenciais. O termo *Espresso* é a sigla para *opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*. [37]. O cálculo aqui abordado utilizará a aproximação de Born-Oppenheimer, ou aproximação adiabática, pela qual considera-se que os elétrons de condução permanecem em seu estado fundamental enquanto os núcleos se movem. Isso é justificado pela razão de a escala de tempo do movimento dos núcleos ser muito maior do que a escala de tempo do movimento dos elétrons. Em outras palavras, considera-se os elétrons em movimento e os núcleos parados.

Em unidades atômicas, a equação de Schrödinger de muitos corpos representativa dos materiais aqui estudados é dada pela equação 3.14, abaixo reproduzida [1, 26, 27]:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,J} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi, \quad (6.1)$$

onde Z_I é o peso atômico do I-ésimo átomo, situado em \mathbf{R}_I , \mathbf{r}_i é a posição do i-ésimo elétron, Ψ e E são a função de onda e a energia de muitos corpos, respectivamente. As propriedades dos materiais representados por essa equação dependem do tipo de átomos (peso atômico Z_I) e da sua distribuição espacial (posições \mathbf{R}_I).

Para resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos dada pela equação 6.1, a substituiremos pela equação de Kohn-Sham, representada pela equação 6.2 escrita a seguir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (6.2)$$

em que os três primeiros termos entre colchetes representam o Hamiltoniano de Hartree e o quarto termo, $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, denominado termo de troca e correlação, representa a diferença entre o Hamiltoniano real do sistema e o Hamiltoniano de Hartree.

Podemos ainda definir um potencial efetivo $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, escrito como

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (6.3)$$

o que nos permite escrever as equações de Kohn-Sham na forma compacta

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (6.4)$$

ou

$$\hat{H}_{\text{eff}} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (6.5)$$

onde

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (6.6)$$

A solução das equações de Kohn-Sham 6.4 ocorre de forma autoconsistente, conforme o fluxograma mostrado na figura 6.1 [1, 33, 34], seguindo-se os seguintes passos:

1. Inicialmente estima-se o valor para a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, entrando-se com uma função de onda tentativa.
2. Calcula-se o potencial de troca e correlação e o potencial de Hartree, pois ambos dependem explicitamente da densidade eletrônica.
3. Determina-se a soma de todos os potenciais envolvidos no processo, com a finalidade de se possa obter o valor do potencial total V_{Total} .
4. O potencial total calculado no passo anterior é introduzido na equação de Schrödinger para obter a nova função de onda de partícula independente, com a qual se calcula a nova densidade de eletrônica.
5. Na etapa final do processo de iteração restarão duas possibilidades: a densidade eletrônica poderá atingir a convergência ou não

- (a) No caso em que a convergência é atingida, o resultado obtido deve ser dado como o valor de saída, a partir do qual se calcula as propriedades eletrônicas, como a estrutura de bandas, condutância e corrente elétrica.

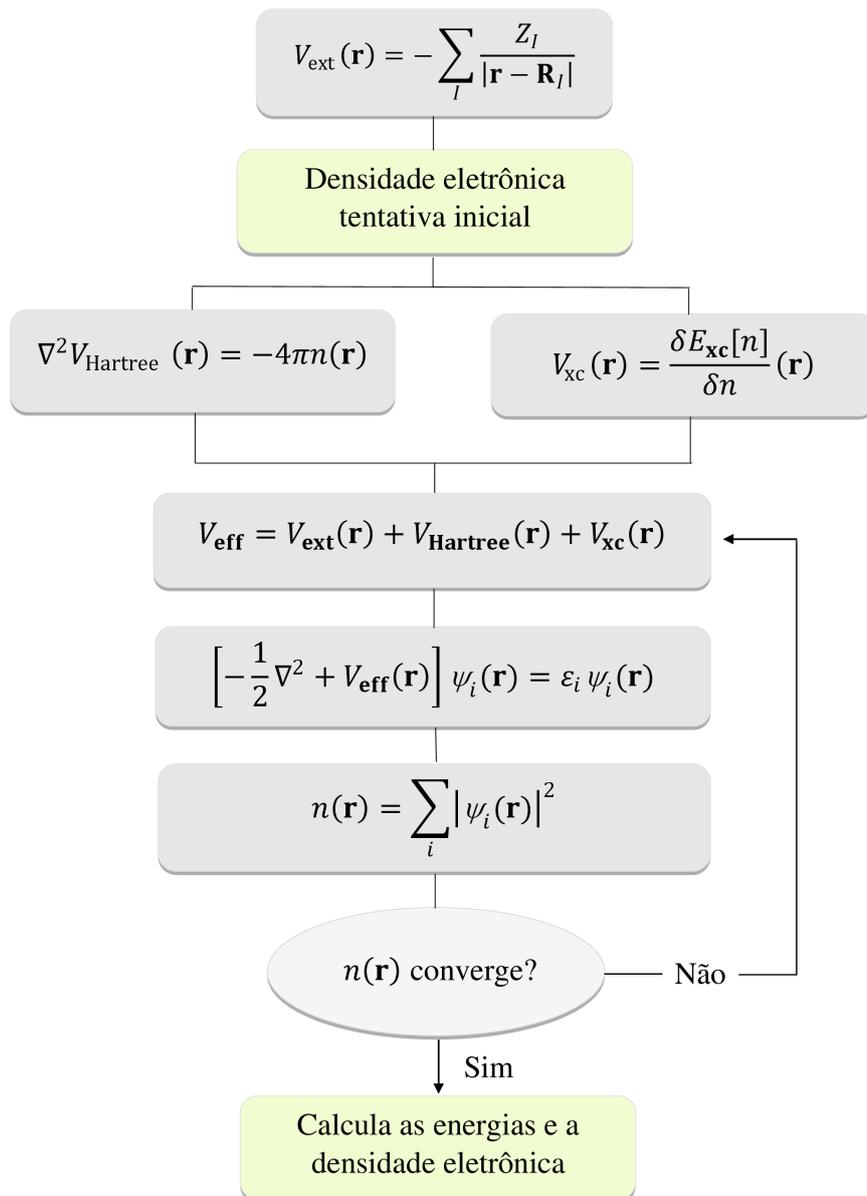


Figura 6.1 - Processo autoconsistente para a solução das equações de Kohn-Sham dadas pela equação 6.4 [1]. Para um dado $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, entra-se com uma densidade $n(\mathbf{r})$ tentativa, correspondente a uma função de onda $\psi_j(\mathbf{r})$, com a qual se calcula o potencial de Hartree $V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$. Conhecendo-se o potencial de troca e correlação, $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, tem-se o potencial efetivo, $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, com o qual se calcula a nova função de onda com a respectiva densidade $n(\mathbf{r})$. Verifica-se se $n(\mathbf{r})$ converge. Se não converge, retorna-se para o cálculo do potencial total e a nova função de onda. Repete-se esse ciclo até que ocorra a convergência, quando então se calcula as energias e a densidade eletrônica definitiva $n(\mathbf{r})$.

- (b) No caso em que não há convergência, todo o ciclo descrito nos itens anteriores é repetido quantas vezes forem necessário, até que a convergência seja alcançada.

6.2 Base de ondas planas

Nesta seção vamos escrever as equações de Kohn-Sham em uma base de ondas planas, que é a base utilizada no programa *Quantum Espresso*, para o qual será necessário a utilização do famoso teorema de Bloch. Tal teorema estabelece que a solução da equação de Schrödinger para um sistema periódico pode ser expressa pela soma de termos da forma [26, 27]

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (6.7)$$

em que a função $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a mesma periodicidade espacial do cristal, ou seja,

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (6.8)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros e os vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 definem a forma da cela que se repete periodicamente no espaço real. Em outros termos, com a aplicação desse teorema é possível resolver a equação de Schrödinger (ou as equações de Kohn-Sham) para cada \mathbf{k} , independentemente. O mesmo podendo-se dizer para as quantidades que são derivadas da solução da equação de Schrödinger, como a densidade de partículas, por exemplo. Em razão das funções do tipo $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ serem chamadas de *ondas planas*, os cálculos de DFT que utilizam dessa propriedade do teorema de Bloch são denominados de cálculo de ondas planas.

Na equação 6.7 o espaço do vetor \mathbf{r} é chamado de espaço real e o do vetor \mathbf{k} de espaço recíproco ou espaço k . Os pontos determinados pelos vetores

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (6.9)$$

definem uma rede no que chamamos de espaço real. Definimos cela primitiva como a cela de menor volume que repetindo-se no espaço reproduz o cristal.

Fazendo um paralelo com o espaço real, no espaço recíproco define-se os vetores \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 , de maneira que satisfaçam a condição $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, o que resulta em escrever

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Qualquer ponto no espaço recíproco é determinado pelos vetores \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3, \quad (6.11)$$

em que m_1 , m_2 e m_3 são inteiros, formando uma rede nesse espaço. À exemplo do que ocorre no espaço real, no espaço recíproco existe a correspondente cela primitiva, conhecida como Zona de Brillouin (BZ).

Substituindo a equação 6.7 na equação 6.4, escrevemos

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (6.12)$$

Desenvolvendo o lado esquerdo da equação acima, encontramos

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{1}{2}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (6.13)$$

Multiplicando ambos os lados da equação acima por $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, resulta em

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (6.14)$$

Observamos da equação 6.14 que os autovalores podem ser determinados separadamente para cada valor de \mathbf{k} , ao qual corresponde um conjunto discreto de autovalores $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}$, nominados pelo índice i , formando bandas de energia. Das equações 6.10 e 7.1, verificamos que, quanto maior o cristal, menor é o espaçamento entre os pontos \mathbf{k} na rede recíproca, de maneira que na escala macroscópica esse espaçamento tende para zero, situação em que o vetor \mathbf{k} é considerado contínuo. $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}$ é uma função analítica de \mathbf{k} dentro da Zona de Brillouin.

6.3 Integral no espaço recíproco

Os cálculos de certas grandezas usando DFT exigem a soma em \mathbf{k} na zona de Brillouin. Em um cristal macroscópico de volume Ω_{cristal} constituído de N_{cela} , existe apenas um valor de \mathbf{k} por cela [27]. Assim, a soma sobre os estados para se determinar uma certa propriedade do cristal, por cela unitária, reduz-se simplesmente á soma sobre todos os valores de \mathbf{k} dividida pelo número N_k . Assim, para uma função $f_i(\mathbf{k})$, o seu valor médio por cela é

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}). \quad (6.15)$$

Considerando o volume no espaço recíproco por ponto \mathbf{k} dado por Ω_{BZ}/N_k , onde Ω_{BZ} é o volume da Zona de Brillouin, no limite em que \mathbf{k} é uma variável contínua, podemos transforma a soma cima pela integral

$$\begin{aligned}\bar{f}_i &= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} f_i(\mathbf{k}) \\ &= \frac{\Omega_{\text{cela}}}{(2\pi)^d} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} f_i(\mathbf{k}),\end{aligned}\tag{6.16}$$

onde Ω_{cela} é o volume da cela primitiva no espaço real e d é a dimensão espacial.

6.4 Definição dos pontos k na Zona de Brillouin

Para realizar as integrais no espaço \mathbf{k} tipo à apresentada na equação 6.16 é necessário predefinir uma rede de pontos nesse espaço. No cálculo de integrais como aquela no presente trabalho reside uma grande parte do tempo computacional. Por essa razão é necessário ser muito cuidadoso na escolha dos pontos do espaço \mathbf{k} que serão utilizados na sua evolução. Existem vários métodos que podem ser utilizados, porém, o mais largamente usado, e o qual utilizamos nesta dissertação, é o que se deve a Monkhorst e Pack, desenvolvido em 1976 [47], cujos pontos no espaço k é determinado pela expressão:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i,\tag{6.17}$$

onde \mathbf{b}_i ($i = 1, 2, 3$) são os vetores da rede recíproca, dados pelas equações 6.9, N_i é o número de pontos no espaço k na direção \mathbf{b}_i e $n_i = 1, 2, \dots, N_i$.

Para o método de Monkhorst-Pack, simplesmente especificamos no arquivo de entrada do *Quantum Espresso* quantos pontos iremos usar em cada direção no espaço recíproco, por exemplo, $N_1 = 8$, $N_2 = 8$ e $N_3 = 2$. Quanto maiores esses números, melhor é a precisão do cálculo e maior o tempo computacional. Para saber os valores a serem usados em um cálculo é necessário experimentar vários valores, em ordem crescente, até que a energia total do sistema convirja, sempre observando a relação entre a precisão do cálculo e o tempo computacional. Na tabela 6.1 apresentamos um experimento realizado por Sholl e Steckel [3] para calcular a energia total do Cu na rede fcc, no qual $N_1 = N_2 = N_3 = M$, com um total de $M \times M \times M$ pontos no espaço k , usando o método Monkhorst-Pack. Observamos nessa tabela que para $M > 8$ (coluna 1) a energia (coluna 2) praticamente não varia. Considerando o máximo de simetria no espaço recíproco, apenas uma parte bem pequena de pontos da rede foi utilizado no cálculo, como está listado na coluna 3. Por exemplo, para $M = 10$, existem 1000 ponto na rede, porém, devido a sua simetria, apenas 35 ponto foram utilizados, uma vez que as propriedades dos demais pontos são repetições da propriedades daqueles pontos. Na quarta coluna são apresentados os tempos computacionais tomando como referência o caso em que realiza-se o mesmo cálculo em

$M = 1$. Observamos que quanto maior M maior o tempo computacional.

Tabela 6.1 - Resultados do cálculo da energia total do CU fcc com M pontos k usando o método Monkhorst-Pack [3].

M	E/atom (eV)	No. de pontos k na ZB	$\frac{\tau_M}{\tau_1}$
1	-1,8061	1	1,0
2	-3,0997	1	1,1
3	-3,6352	4	2,3
4	-3,7054	4	2,6
5	-3,7301	10	5,2
6	-3,7541	10	6,0
7	-3,7676	20	10,4
8	-3,7671	20	11,2
9	-3,7680	35	16,9
10	-3,7676	35	17,1
11	-3,7662	56	31,2
12	-3,7665	56	28,5
13	-3,7661	84	40,0
14	-3,7659	84	39,7

6.5 Tratamento da descontinuidade na superfície de Fermi

Nem sempre as funções a serem integradas nos cálculos de DFT são funções contínuas, para as quais a convergência é rápida. Quando se trata de metais, a primeira Zona de Brillouin apresenta descontinuidades no espaço k . Energeticamente existe uma região que encontra-se ocupada e outra desocupada, sendo a fronteira entre as duas regiões, que chamamos de superfície de Fermi, energeticamente muito estreita. Para que o sistema convirja com uma determinada precisão, é necessário um número muito grande de pontos no espaço k , o que aumenta consideravelmente o tempo computacional para atingir a convergência. Portanto, torna-se necessário usar algumas técnicas que suavizem a região de descontinuidade próxima à superfície de Fermi.

Um dos métodos mais utilizados, e que foi aplicado na presente dissertação para desenvolver o cálculo das integrais de funções descontínuas no espaço k , chama-se método *smearing*. Esse método força a função descontínua próxima à superfície de Fermi a ficar suave, diminuindo drasticamente o tempo computacional para atingir a convergência. Com isso, utiliza-se um número muito menor de pontos no espaço k comparado com o caso de não se proceder a suavização da função próxima àquela superfície. Existem várias funções usadas para suavizar a função a ser integrada próxima à superfície de Fermi, como a função de Fermi-Dirac, a Gaussiana e o método de Methfessel-Paxton. Uma das funções

mais utilizadas é a de Fermi-Dirac, abaixo apresentada,

$$f\left(\frac{k-k_0}{\sigma}\right) = \left[\exp\left(\frac{k-k_0}{\sigma}\right) + 1\right]^{-1}. \quad (6.18)$$

Na figura 6.2 mostramos o comportamento dessa função para diferentes valores do parâmetro σ . Quando $\sigma \rightarrow 0$, a função de Fermi-Dirac converge para a função degrau, apresentando uma descontinuidade em $k = k_0$, no qual a função varia de 0 para 1. À medida que σ cresce, a função fica mais suave, o que facilita o processo de integração.

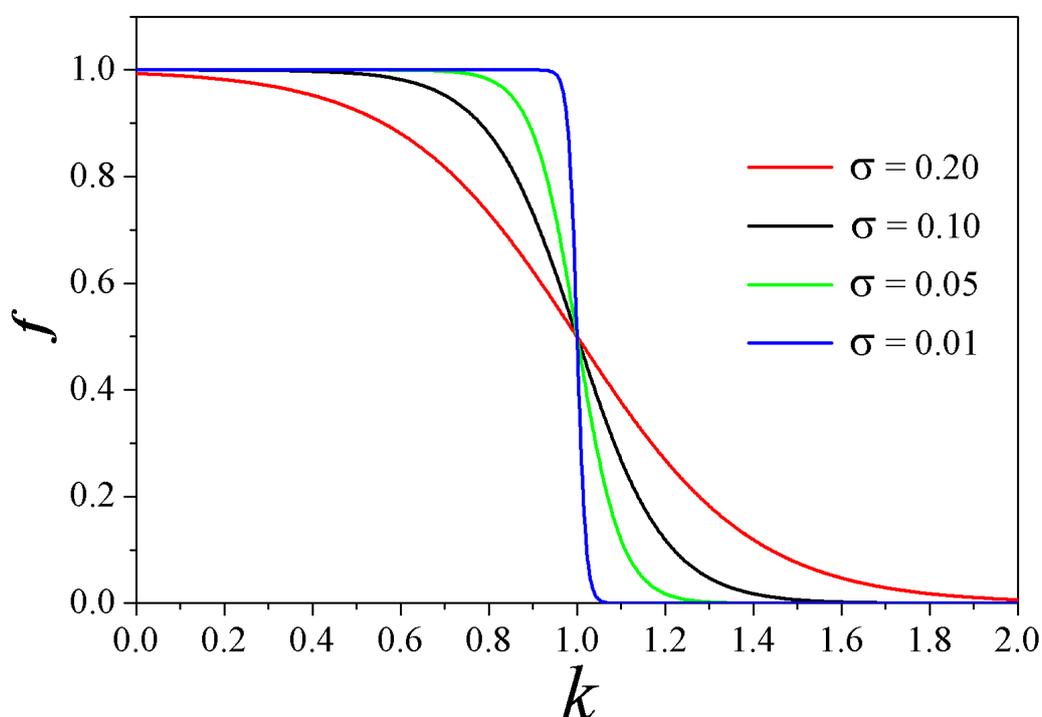


Figura 6.2 - Função de Fermi-Dirac dada pela equação 6.18, com $k_0 = 1$ e vários valores de σ . Quanto maior σ mais suave fica a curva. No limite de $\sigma = 0$ a função de Fermi-Dirac reduz-se à função degrau, assumindo o valor de 1 para $k \leq k_0$ e 0 para $k > k_0$.

6.6 O valor de corte na energia

Conforme discutimos na seção 6.2, as funções de Bloch, que abaixo reproduzimos,

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (6.19)$$

são soluções da equação de Schrödinger para uma cela do cristal, tendo $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a mesma periodicidade da cela primitiva. Essa periodicidade permite-nos expandir $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em termos de ondas planas,

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \quad (6.20)$$

onde \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca, dado pela equação 7.1, e $C_{\mathbf{G}}$ o coeficiente de expansão. Substituindo a equação 6.20 na equação 6.19, encontramos

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (6.21)$$

A equação 6.21 envolve uma soma em \mathbf{G} que se estende ao infinito, o que não é aconselhável em um cálculo computacional, razão pela qual se torna necessário usar um critério que contorne essa dificuldade e ao mesmo tempo não perca a precisão dos cálculos. Por outro lado, a equação 6.21 é solução da equação 6.4. Tomando o termo correspondente á energia cinética ($\nabla^2/2$) do Hamiltoniano, dado pela equação 6.6, e o aplicando na função 6.21, obtemos a energia cinética, no sistema atômico de unidades, em que a energia é dada em Hartree, como segue:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2}\nabla^2 \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \\ &= \frac{1}{2}|\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (6.22)$$

de onde tiramos que a energia cinética é

$$E = \frac{1}{2}|\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2. \quad (6.23)$$

Como os estados de mais baixa energia são os que mais contribuem no cálculo das grandezas de interesse, podemos fazer o somatório em \mathbf{G} , que aparece na equação 6.21, até o limite correspondente a uma energia cinética de corte, E_{cut} , dada por

$$E_{\text{cut}} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}_{\text{cut}}|^2, \quad (6.24)$$

de maneira que a equação 6.21 passa a ser escrita como

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}+\mathbf{k}| < |\mathbf{G}_{\text{cut}}|} C_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (6.25)$$

Na figura 6.3 apresentamos uma aplicação para a determinação da energia de corte para o Silício (Si), cuja cela unitária contém 2 átomos. Observamos que para energia de corte maior que 300 eV, a energia total praticamente não varia, o que indica que essa é a energia que se deve adotar para limitar o somatório da equação 6.21 até o correspondente $|\mathbf{G}_{\text{cut}}|$.

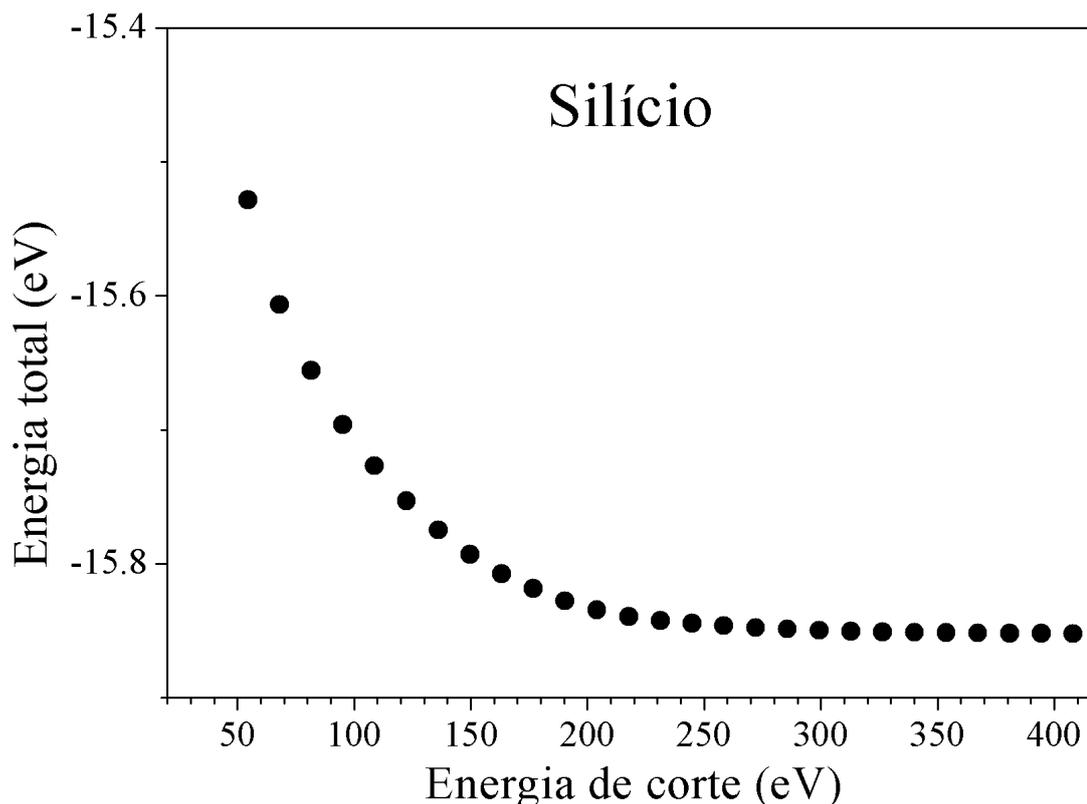


Figura 6.3 - Energia total do Si, por cela unitária, em função da energia de corte. Observa-se que a partir de 300 eV a energia total praticamente não varia.

6.7 O Pseudopotencial

Os átomos no interior de um material possuem os elétrons mais externos, que são os maiores responsáveis pelas ligações químicas, e elétrons mais internos, que costumamos chamar de elétrons do caroço atômico, que possuem uma menor participação na determinação das características físicas e químicas dos materiais. Os elétrons do caroço atômico possuem funções de onda que oscilam fortemente no espaço real [48,49]. Quanto mais uma função de onda oscila no espaço real, maior será a energia de corte E_{cut} na computação do somatório da equação 6.25, o que aumenta extraordinariamente o tempo computacional. Uma solução para esta questão, que foi desenvolvida desde os primórdios do método DFT, é substituir o potencial real do átomo por um “pseudo potencial”, de maneira que, no interior do caroço atômico ele produza funções de onda mais suaves, e na região externa ao caroço atômico ele coincida com o potencial real. Com essa ideia, pode-se trabalhar com uma energia de corte menor, ao mesmo tempo que se preserva as características do potencial que atua sobre os elétrons externos ao caroço atômico, responsáveis pela definição das propriedades do material. Na figura 6.4 apresentamos de forma esquemática a descrição do pseudopotencial, em que para valores do raio menor que um raio de corte r_{cut} , o potencial real é substituído por um pseudopotencial que gera uma função de onda que é suave em $r < r_{cut}$ e coincide com a função de onda real para $r \geq r_{cut}$. Quanto à energia de

corte, os pseudopotenciais são classificados como *hard*, quando a energia de corte é alta, e *soft*, quando a energia de corte é baixa., sendo esses últimos computacionalmente mais eficientes que os primeiros. Além desses, existem os pseudopotenciais classificados como *ultrasoft* [50], que requerem uma energia de corte muito menor do que os casos anteriores, o que o torna mais eficaz em termos de tempo computacional.

A organização que desenvolve o programa *Quantum Espresso* mantém uma home-page no sítio <http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/> [37], para diferentes tipos de funcionais, cobrindo praticamente toda a tabela periódica dos elementos químicos.

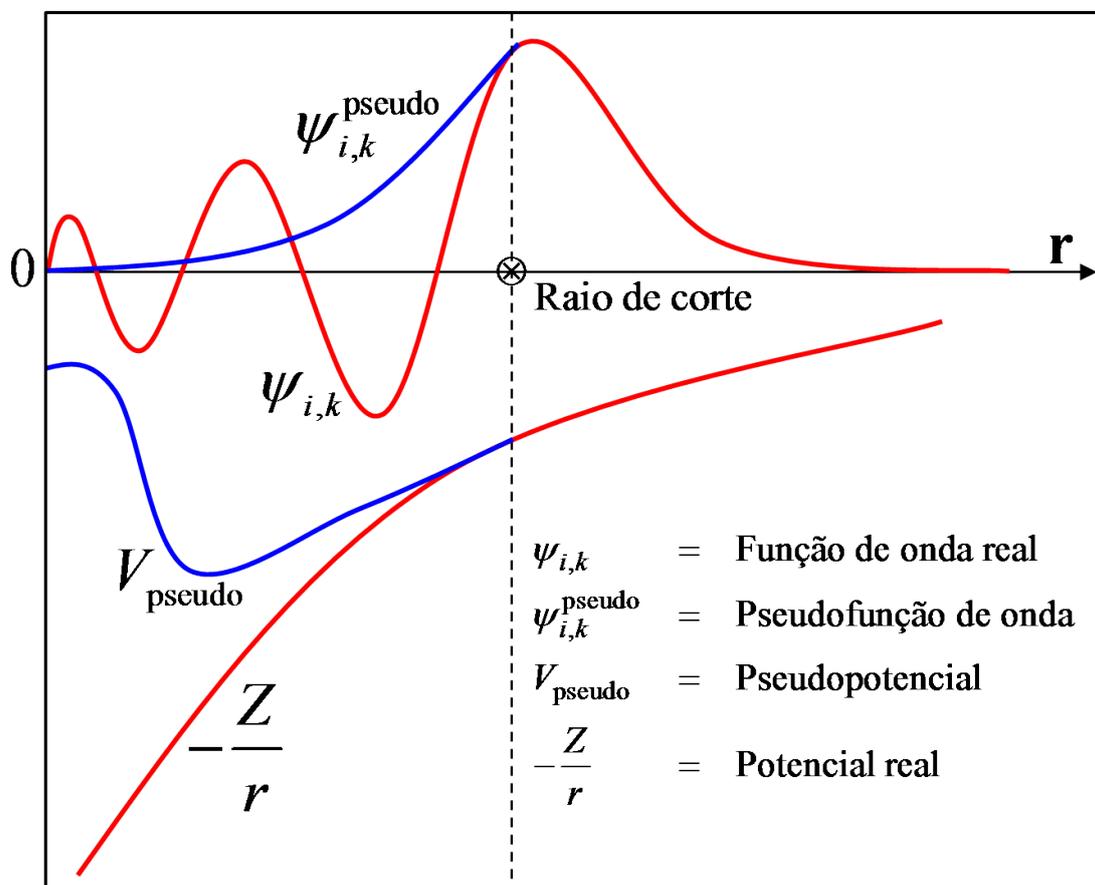


Figura 6.4 - Descrição esquemática do pseudo potencial. A linha vermelha inferior representa o potencial real, o potencial devido a todos os elétrons constituintes do átomo, e a linha azul inferior representa o pseudo potencial. A linha vermelha superior descreve a função de onda real devido ao potencial de todos os elétrons do átomo. Ela apresenta uma forte oscilação. A linha azul superior representa a função de onda suave do pseudo potencial. A partir do raio de corte, os dois potenciais e as duas funções de onda coincidem.

6.8 Otimização geométrica

Antes de iniciar o cálculo de qualquer propriedade de um material, é recomendável que se faça a sua otimização geométrica. Esse procedimento consiste em buscar a configuração espacial dos átomos que constituem a cela unitária de maneira que se tenha a

menor energia total do sistema e que a força resultante em cada átomo nula. Existem vários procedimentos para proceder a otimização geométrica. Um dos mais eficientes é o algoritmo devido a Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno [51–54], mais conhecido como método BFGS. O programa *Quantum Espresso* utilizado nesta dissertação adota esse método como padrão. Para operacionalizar a execução do programa, inicialmente damos uma configuração espacial tentativa dos átomos que constituem a cela unitária. Em seguida deixamos esses átomos movimentarem-se de maneira que as suas posições converjam para as coordenadas espaciais em que o sistema apresente a menor energia total. Por padrão, o processo se encerra quando a diferença da energia total entre a iteração atual e a iteração anterior é menor que 0.0001 Ry e a força resultante em cada átomo é menor que 0.001 Ry/a.u..

Resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados da estrutura eletrônica e das propriedades de transporte eletrônico da Leucoesmeraldina e as suas derivações: Protoesmeraldina, Esmeraldina, Nigranilina e Pernigranilina, obtidas pela dopagem da Leucoesmeraldina com um, dois, três e quatro átomos de cloro, respectivamente. Para os cálculos dessas propriedades, usamos a teoria do funcional densidade (DFT de *Density Functional Theory*), conforme apresentada nos capítulos precedentes. Com a DFT faremos a otimização geométrica do material e determinaremos a estrutura de bandas de energia, a densidade de estados para cada orbital, a distribuição de cargas, a condutância e a corrente eletrônica em função da voltagem.

Em todos os cálculos desenvolvidos nesta dissertação, utilizando a teoria do funcional da densidade, a energia de troca e correlação é descrita pelo funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [46], com base na aproximação de gradiente generalizada (GGA, de *Gradient Generalized Approximation*). Adotou-se o algoritmo quase-Newtoniano BFGS [51, 52, 54] para a otimização da geometria livre de restrição, com os limites de convergência estabelecidos de 10^{-3} para a força e 10^{-4} para a energia, ambos em unidades atômicas. O corte da energia cinética E_{cut} no somatório relacionado ao cálculo das funções de onda, que aparece na equação 6.25, foi de 0,340 keV. Para a zona de Brillouin da supercela foi construída uma rede de Monkhorst-Pack no espaço k de dimensão $1 \times 1 \times 6$.

As apresentações gráficas dos modelos estruturais foram produzidas com a utilização do pacote XCrySDen [55, 56]. Foram analisadas cinco estruturas: a PANI propriamente dita, representada na sua forma pura, isto é, sem adição de átomos de cloro na estrutura da cadeia, e a PANI dopada com um, dois, três e quatro átomos de cloro (Cl), localizados próximos aos átomos de nitrogênio (N).

7.1 Otimização estrutural

O primeiro procedimento realizado no cálculo produzido nesta dissertação foi a otimização estrutural do material analisado. Inicialmente realizamos o processo de relaxamento da PANI pura, considerando uma cela unitária tetragonal, com o eixo da PANI

ao longo do eixo z . Tomamos os lados $a = b = 12,67$, de maneira que as unidades da PANI ficassem o suficientemente espaçadas par não haver interação entre elas. Após o processo de otimização estrutural, o comprimento da cela na direção do eixo da PANI ficou $c = 20,062$. Na figura 7.1 apresentamos a estrutura após o relaxamento, onde numeramos os quatro anéis como I, II, III e IV e identificamos as distâncias entre os átomos do anel II por d_1 , d_2 , e d_3 que apresentam os seguintes valores: $d_1 = 1,40$, que é a distância entre o átomo de C , ligado ao N , e os átomos de C vizinhos no mesmo anel, $d_2 = 1,39$ a distância entre os demais átomos de C do mesmo anel, bem como a distância entre o átomo de C e o átomo de N , e $d_3 = 1,09$ a distância entre os átomos de C e H . Na tabela 7.1 apresentamos os ângulos entre os planos dos anéis. Observamos que os anéis sucessivos, I e II, II e III, e III e IV formam ângulos entre si de $53,6^\circ$, $52,5^\circ$ e $51,8^\circ$, respectivamente, que são muito próximos um do outro.

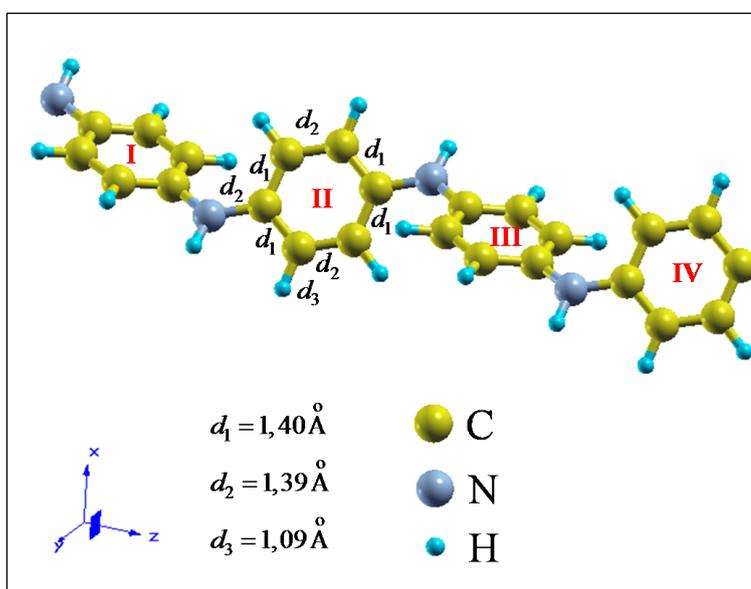


Figura 7.1 - Estrutura relaxada da PANI pura, com as respectivas distâncias entre os átomos constituintes.

Tabela 7.1 - Ângulos entre planos de dois anéis. Observamos que os anéis de ordem ímpar ou par são praticamente paralelos entre si, bem como os ângulos entre os anéis pares e ímpares são praticamente iguais.

Planos dos anéis	Ângulo ($^\circ$)
I e II	53,6
I e III	8,3
I e IV	52,4
II e III	52,5
II e IV	3,0
III e IV	51,8

O processo de otimização estrutural também foi aplicado para a PANI dopada com cloro. Estudamos quatro situações de dopagem, considerando a inserção de um a quatro

átomos de cloro na cela unitária da PANI. Tomamos como base a cela unitária da PANI já geometricamente otimizada. Na figura 7.2 apresentamos, como exemplo ilustrativo, a evolução temporal desse processo para o caso da PANI dopada com dois átomos de cloro. Iniciamos o processo de otimização estrutural colocando dois átomos de cloro próximos a dois átomos de N, os quais ligam um mesmo anel a dois anéis laterais. Um dos átomos de N está colocado acima do plano do anel central e o outro átomo de N colocado abaixo desse plano, como mostra a figura 7.2 (a). A partir dessa configuração, deixamos o sistema relaxar até alcançar a energia total mínima. Como a posição inicial que escolhemos para os dois átomos de Cl foram arbitrárias, a energia dessa configuração é maior que a energia total mínima, razão pela qual aqueles átomos não permanecerão nessa posição. Os segmentos de reta ligando os átomos dois a dois representam estados ligados. Verificamos na figura seguinte (b) que, após alguns ciclos do processo iterativo, o átomo de Cl desloca-se para um ponto mais distante do átomo de N, continua se afastando até o tempo correspondente à figura (e), ao mesmo tempo aproximando-se da linha que liga o H ao C. Ao se aproximar mais do H, rompe a ligação deste com o C. Continuando o processo de relaxação (h e h), ambos os átomos, de H e de N, aproximam-se do C, até o sistema alcançar o estado de menor energia, no qual os átomos de N, H e C ficam disposto sobre uma mesma reta (i).

Na figura 7.3 apresentamos os resultados da otimização estrutural dos quatro casos de dopagem da PANI com cloro que realizamos no presente trabalho, com as respectivas posições do cloro na cadeia polimérica. Em (a) temos a PANI dopada com um átomo de cloro, em (b) com dois átomos de cloro, em (c) com três átomos de cloro e em (d) com quatro átomos de cloro. Em todos os casos, o átomo de cloro relaxou para uma posição próxima ao átomo de hidrogênio que está ligado ao nitrogênio. A sua posição é de alinhamento com as posições do átomo de nitrogênio e o de hidrogênio que está ligado a esse último, isto é, os átomos de nitrogênio, hidrogênio e cloro ficam posicionados sobre uma mesma linha reta passando pelos três átomos. Por exemplo, para verificar essa assertiva, no caso da figura 7.3 (b), observamos que a distância entre o átomo de cloro e nitrogênio Cl-N é de 2,88 , entre o átomo de cloro e hidrogênio Cl-H é de 1,75 e entre o átomo de hidrogênio e nitrogênio H-N, é de 1,13 , de onde constatamos que a distância Cl-N é igual à soma das distância Cl-H e H-N., o que é possível somente se os três átomos estiverem sobre uma mesma reta.

Para o cálculo do processo de otimização geométrica, bem como para o cálculo de quaisquer propriedades que desejamos determinar, é necessário definir a energia de corte para a PANI. Essa energia de corte limita o número de termos que aparece no somatório em \mathbf{k} da equação 6.25, que expande as funções de onda em ondas planas. Na figura 7.5 apresentamos a energia total para a PANI em função da energia de corte E_{cut} . Observamos que com o aumento do corte a energia total tende para um valor constante. Adotamos em

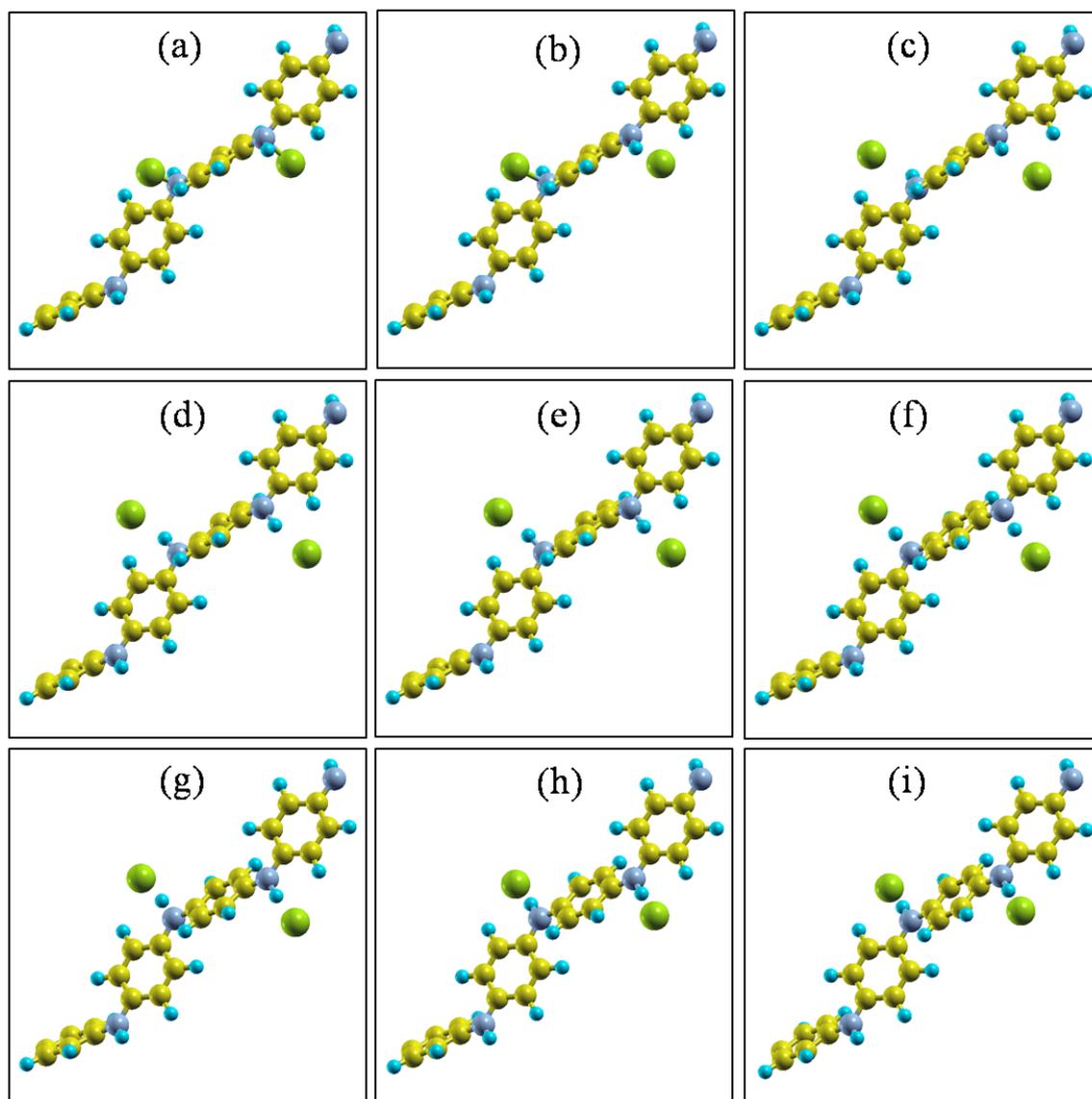


Figura 7.2 - Sequência do processo de otimização geométrica para a PANI dopada com dois átomos de cloro. Os átomos de carbono estão representados por esferas amarelas, os de hidrogênio por esferas azuis, os de nitrogênio por esferas cinzas e os de cloro por esferas verdes. Inicialmente colocamos os átomos de cloro próximos aos átomos de nitrogênio (a) e deixamos o sistema relaxar para a mais baixa energia (b \rightarrow i). Ao final do processo de otimização geométrica (i), os átomos de Cl, H e C ficam dispostos sobre uma linha reta, com os átomos de C e N nas extremidades e o de H situado entre os dois.

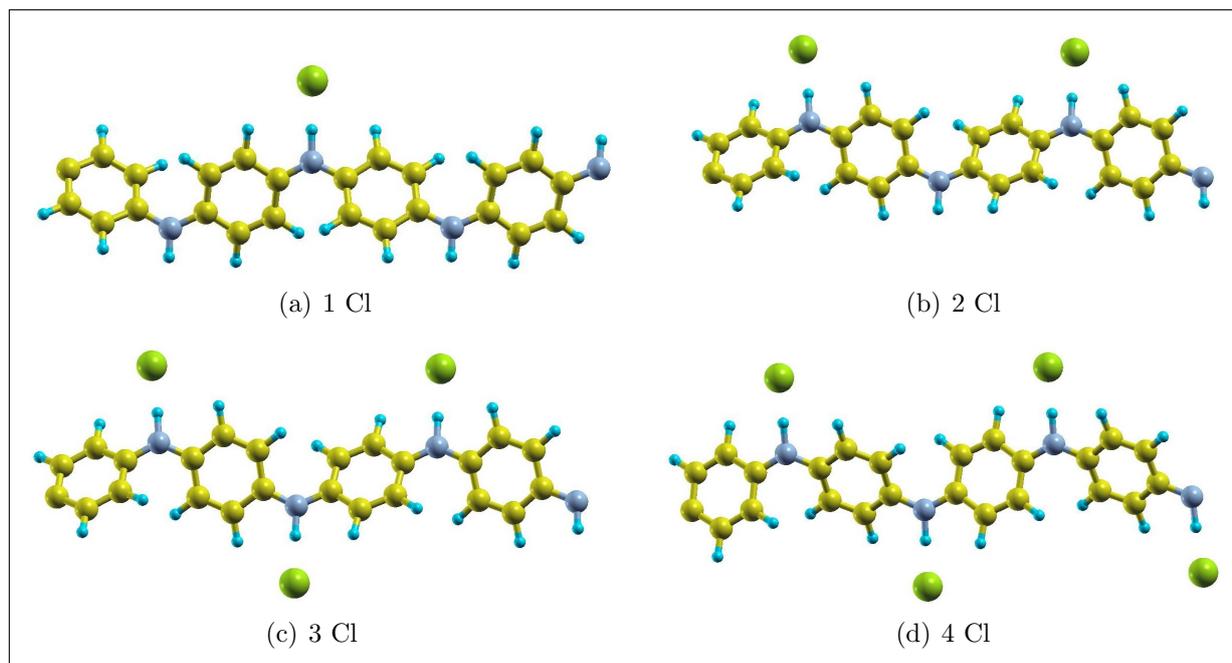


Figura 7.3 - Posicionamento dos átomos de cloro na cadeia polimérica após o processo de dopagem, com (a) 1 átomo, (b) 2 átomos, (c) 3 átomos e (d) 4 átomos. Em todos os casos os átomos de Cl estão alinhados com os átomos de N e H.

nossos cálculos o valor de $E_{\text{cut}} = 340$ eV. Quanto maior o valor de E_{cut} , maior o tempo computacional. Por essa razão, tomamos $E_{\text{cut}} = 340$ eV, que corresponde a um valor logo após a energia total tornar-se constante, visando usar o menor tempo possível de computação.

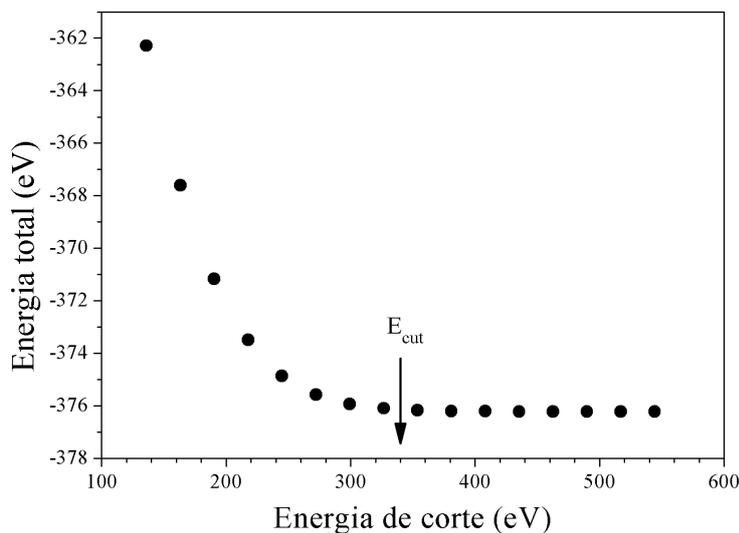


Figura 7.4 - Energia total em função da energia de corte E_{cut} para a PANI. No presente trabalho utilizamos $E_{\text{cut}} = 340$ eV, como mostrado pela seta.

Na figura 7.5 apresentamos a variação da energia total em função do número de pontos no espaço k da cela unitária, na direção z , que é a direção da cadeia polimérica no espaço real. Observamos que a energia total é praticamente constante para qualquer valor do número de pontos k . Isso é um consequência da célula unitária, ser grande naquela

direção (20.062), o que reduz o tamanho da cela unitária no espaço recíproco. Para efeito de cálculo neste trabalho, adotamos o número $N_{kz} = 6$ na direção z do espaço recíproco, e 1 nas outras duas direções. Ou seja, adotamos um quadriculado de $1 \times 1 \times 6$.

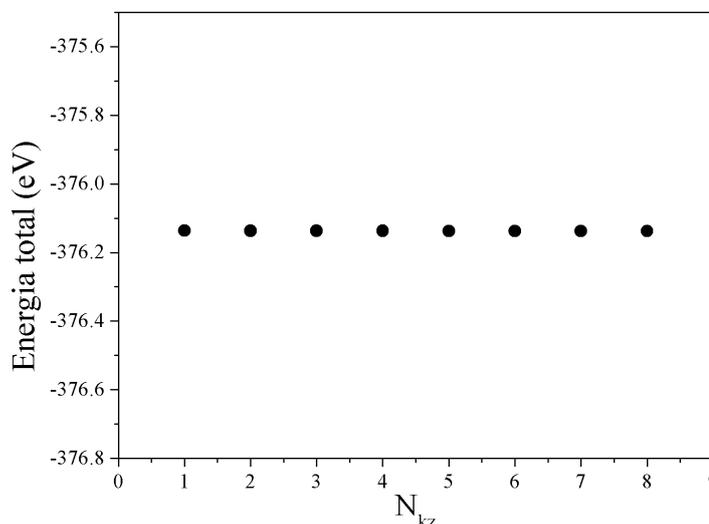


Figura 7.5 - Variação da energia total da PANI em função do número de pontos N_{kz} na cela unitária, considerando-se o número de pontos das direções k_x e k_x como sendo 1. Observa-se que a energia é praticamente constante. Para o cálculo desenvolvido nesta dissertação tomamos $N_{kz} = 6$ e o número de pontos nas demais direções como sendo 1.

7.2 Estrutura de bandas

Nesta seção vamos analisar as estruturas de bandas da PANI pura, Leucoesmeraldina base (LEB), e dopada com um, dois, três e quatro átomos de cloro. Cada átomo de cloro adicionado à cadeia corresponde a um dos seus quatro estágios de oxidação/redução: Proestemeraldina (PE), Esmeraldina, que pode se apresentar na forma salina (PANI-ES) ou na forma básica (PANI-EB), Nigranilina (NGR)¹ e Pernigranilina base (PNB).

Os diagramas de bandas de energia foram calculados ao longo do caminho (Z, Γ, Z) no espaço recíproco, servindo tanto para a PANI na sua configuração original, isto é, sem a presença de agentes dopantes, como para a PANI dopada com cloro.

Nos cálculos realizados nesta dissertação para a determinação das estruturas de bandas da PANI, bem como da PANI dopada com cloro, as funções de onda são calculadas numa base de ondas planas, como discutido na seção 6.2. Para determinarmos a contribuição dos orbitais atômicos para a composição daquelas estruturas de bandas, realizamos a projeção das funções de onda da cadeia polimérica sobre as funções de onda localizadas dos respectivos orbitais atômicos.

¹ Abreviação do autor.

7.2.1 Leucoesmeraldina

Na figura 7.6 apresentamos o diagrama da bandas de energia para a Leucoesmeraldina, a PANI sem dopagem, que apresenta a forma parabólica, como mostrado na inserção da mesma figura, em que a banda HOMO está completamente ocupada.

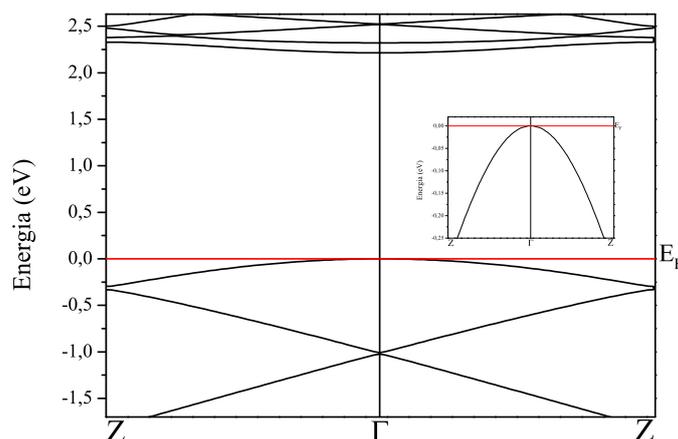


Figura 7.6 - Diagrama de banda de energia da Leucoesmeraldina. Neste estágio ainda não há inserção de átomos de Cloro no esqueleto do polímero. Observamos um *gap* de um pouco mais de 2 eV, que é uma característica de material semiconductor.

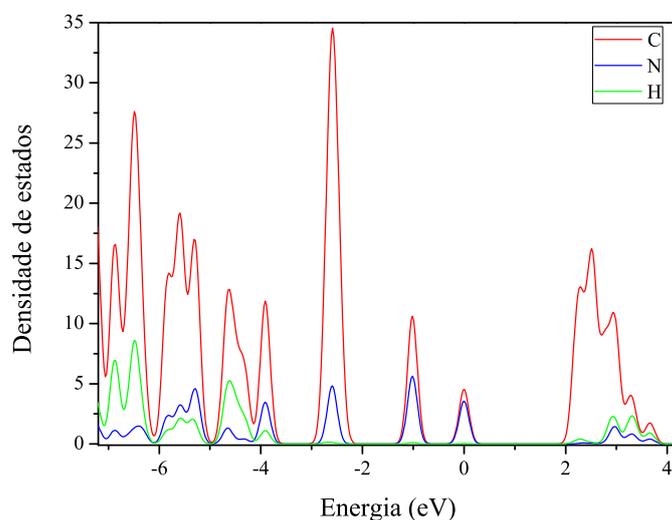


Figura 7.7 - Contribuição dos átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio par a densidade de estados da Leucoesmeraldina. Observamos que a maior contribuição para a banda HOMO, em torno do zero das energia, vem dos átomos de carbono e nitrogênio, praticamente na mesma proporção. A camada LUMO, situada praticamente 2 eV acima da camada HOMO, é predominada pelos orbitais dos átomos de carbono, com contribuições pequenas e aproximadamente iguais dos átomos de nitrogênio e hidrogênio.

Uma análise do diagrama da figura 7.6 mostra que, nesta configuração, o polímero apresenta características de semiconductor, devido a um *gap* de energia de um pouco mais

de 2 eV entre o mais baixo nível desocupado (banda LUMO) e o mais alto nível ocupado (banda HUMO), também conhecido como nível de Fermi dos metais, não havendo nenhum nível de energia entre esses dois níveis.

A figura 7.7 apresenta a contribuição de cada tipo de átomo para a densidade de estados da cadeia polimérica da Leucoesmeraldina. No eixo das abscissas estão dispostas as energias em eV, medida em relação ao nível de Fermi, que coincide com o último nível energético ocupado da banda HOMO, e no eixo das ordenadas descrevemos a densidade de estados. A linha vermelha representa a contribuição dos átomos de carbono para a densidade de estados, a linha azul a contribuição dos átomos de nitrogênio, e a linha verde a contribuição dos átomos de hidrogênio. Observamos que para a banda HOMO, toda a contribuição para a densidade de estados vem dos átomos de carbono e nitrogênio, que contribuem praticamente com o mesmo peso, sem contribuição significativa do átomo de hidrogênio. Para a banda LUMO, predomina a contribuição dos átomos de carbono, com uma menor contribuição dos átomos de nitrogênio e hidrogênio.

Na figura 7.8 apresentamos a densidade de estados da Leucoesmeraldina em função da energia. Neste caso, separamos as contribuições devido aos orbitais p (linha vermelha) e orbitais s (linha azul). Observamos que a densidade de estados da banda HOMO é praticamente pelos orbitais p , enquanto na banda LUMO a contribuição mais significativa vem dos orbitais p , mas apresenta também uma pequena contribuição dos orbitais s .

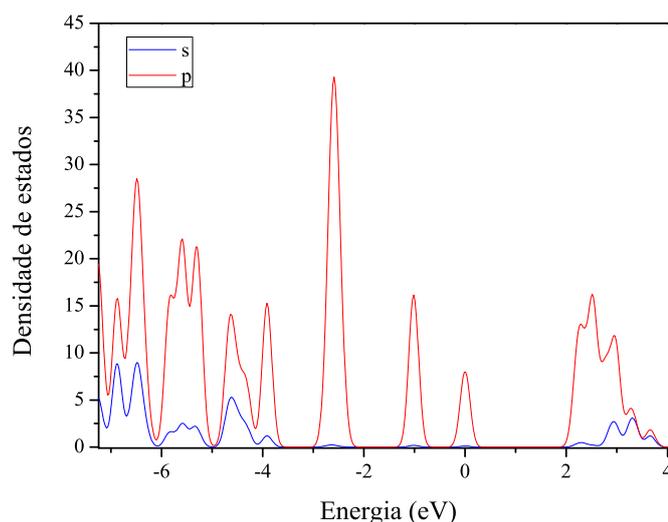


Figura 7.8 - Contribuição dos orbitais p e s para a densidade da Leucoesmeraldina. A banda HOMO, em torno do zero da energia, é constituída praticamente por orbitais p . Na banda LUMO os orbitais p são preponderantes, mas existe uma contribuição apreciável dos orbitais s .

Nos casos seguintes apresentaremos as estruturas de bandas e a densidade de estados da PANI dopada com cloro.

7.2.2 Protoesmeraldina

A figura 7.9 mostra a estrutura de banda para da PANI dopada com um átomo de cloro. A banda HOMO apresenta um máximo no ponto Γ e um mínimo no ponto Z . A diferença das energias correspondentes a esses dois pontos resulta na largura da banda HOMO, que é de 0.13 eV. Observamos que o último nível energético ocupado da banda HOMO está abaixo do seu último nível existente, ou seja, ela não está totalmente ocupada. A inserção da figura 7.9 mostra com maior clareza que a banda HOMO não está totalmente ocupada. Essa característica da banda HOMO faz com que o material comporte-se como um condutor cuja condução ocorre por buracos. Como a presente situação possui menos níveis de energia ocupados da banda HOMO, em relação à Leucoesmeraldina, em razão do deslocamento de elétrons da cadeia polimérica para o átomo de cloro, chamamos a essa cadeia polimérica de Protoesmeraldina, significando que um sítio do átomo de nitrogênio encontra-se protonado.

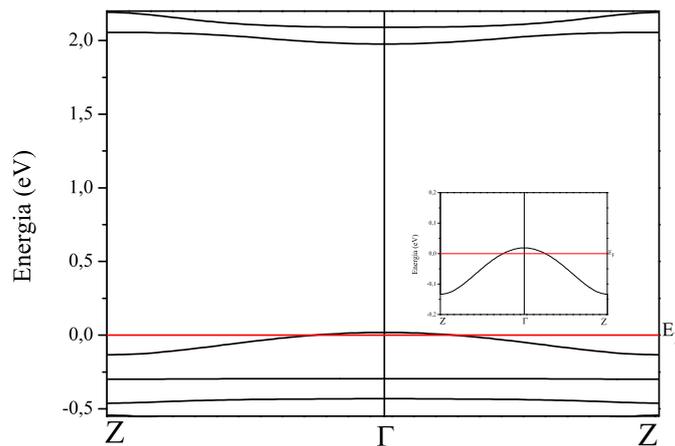


Figura 7.9 - Diagrama de bandas de energia para a Protoesmeraldina, em que um átomo de cloro foi acrescentado à Leucoesmeraldina. A banda HOMO apresenta um máximo no ponto Γ e um mínimo no ponto Z . A diferença das energias correspondentes a esses dois pontos resulta na largura da banda HOMO, que é de 0.13 eV. Notemos que, neste diagrama, a banda HOMO não está completamente cheia, o que sugere o processo de condução por buraco. Este é o único caso no qual a polianilina apresenta condução por buraco.

A análise dos resultados da densidade de estados em conjunto com os resultados da estrutura de bandas de energia apresentada na figura 7.9, pode explicar as razões de a Protoesmeraldina se comportar como um condutor. Na figura 7.10 apresentamos a densidade de estados para a Protoesmeraldina, na qual a contribuição dos átomos de carbono é representada pela linha azul escura, a do nitrogênio pela linha vermelha, a do hidrogênio pela linha verde e a do cloro pela linha azul clara. Observamos que, dentro da faixa de energia de 0.13 eV, que é a largura da banda HOMO, conforme sugere a figura 7.9, apenas os orbitais dos átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio contribuem para a constituição dessa banda. As contribuições mais relevantes, na mesma proporção, são as

dos átomos de carbono e nitrogênio, sendo as do hidrogênio praticamente nula.

A densidade de estado correspondente ao átomo de cloro está centrada em uma energia de -0.42 eV, bem abaixo do mínimo da banda HOMO. Como o pico relacionado à densidade de estados do cloro é bem localizado e bem abaixo da banda HOMO, os orbitais do cloro não contribuem para a formação dessa banda. Por outro lado, a distribuição bem localizada da densidade de estado do cloro em torno de -0.42 eV, sugere que o seu nível de energia é bem localizado, não participando da condução eletrônica.

Lembremos que, sem o átomo de cloro, a Protoesmeraldina reduz-se à Leucoesmeraldina, cuja banda HOMO está completamente cheia, dando-lhe uma característica de semiconductor. Como no caso da Protoesmeraldina o nível energético localizado do cloro está abaixo dos níveis ocupados da banda HOMO, sendo energeticamente mais favoráveis de serem ocupados, elétrons da banda HOMO caem para os níveis energeticamente mais favoráveis do cloro, aumentando ocupação eletrônica desse nível e, como consequência, deixando buracos na banda HOMO. Os buracos deixados nessa banda geram uma condutividade, conhecida como condutividade por buraco, dando o conhecido caráter de condutor à Protoesmeraldina.

Na figura 7.11 apresentamos a densidade de estados da Protoesmeraldina em termos dos orbitais p (linha vermelha) e s (linha azul). Observamos a preponderância dos orbitais p na formação das bandas HOMO e LUMO.

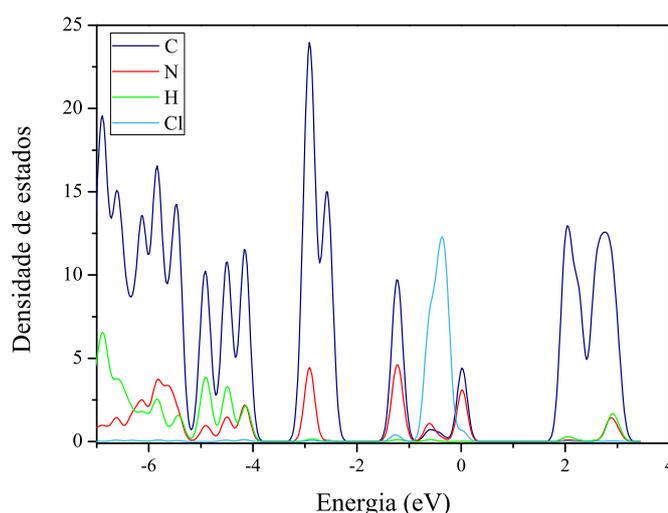


Figura 7.10 - Densidade de estados da Protoesmeraldina em função da energia. Observamos que praticamente apenas os átomos de carbono e nitrogênio contribuem, na mesma proporção, para a banda HOMO, com baixíssima participação do átomo de hidrogênio. O átomo de cloro apresenta uma densidade bem localizada, na energia de -0.42 eV, abaixo do mínimo da energia da banda HOMO, portanto, fora dessa banda, de maneira que ele não contribui para a formação da banda HOMO. Como energeticamente ele é mais favorável de ser ocupado do que os níveis da banda HOMO, elétrons dessa banda caem para o nível energético do cloro, deixando um buraco naquela banda, o que gera uma condução por buraco na cadeia da Protoesmeraldina.

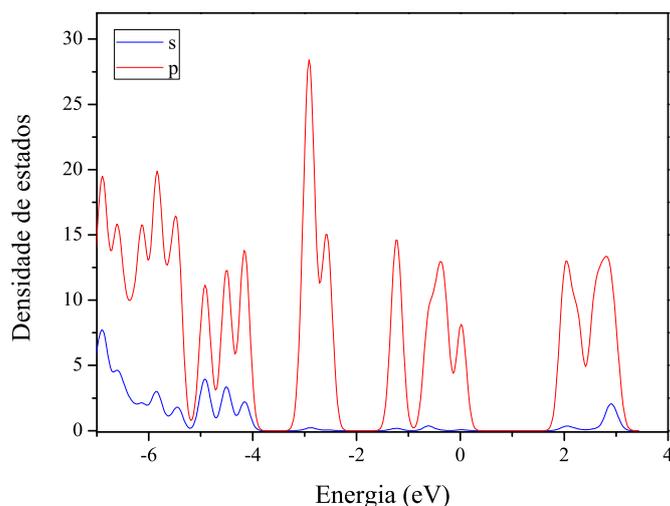


Figura 7.11 - Densidade de estados da Protoesmeraldina em termos dos orbitais p e s . Observamos uma preponderante contribuição dos orbitais p para a formação das bandas HOMO e LUMO.

7.2.3 Esmeraldina

Na figura 7.12 apresentamos a estrutura de bandas de energia da Esmeraldina, obtida da dopagem da Leucoesmeraldina com dois átomos de cloro. Observamos um *gap* de 0.41 eV entre as bandas LUMO e HOMO.

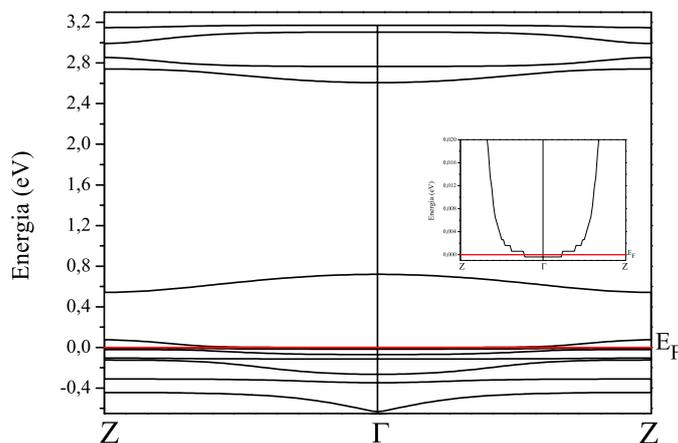


Figura 7.12 - Diagrama de bandas de energia da Esmeraldina. Observamos uma semelhança entre esse diagrama e o da Protoesmeraldina, com a banda HOMO correspondente à Protoesmeraldina passando a ser a banda LUMO da Esmeraldina. Como a banda HOMO da Esmeraldina encontra-se semi-preenchida, a mesma comporta-se como um condutor. Observando que o *gap* entre as bandas LUMO e HOMO é pequeno, de 0.41 eV, a condução elétrica na Esmeraldina deve ser sensível à variação da temperatura.

É interessante notar a semelhança entre a estrutura de banda da Esmeraldina com a estrutura de banda da Protoesmeraldina, apresentada na figura 7.9. Mais do que isso, a banda HOMO da Protoesmeraldina passa a ser a banda LUMO da Esmeraldina. Isso

significa que o novo átomo de cloro praticamente não interfere na estrutura de banda da cadeia polimérica. O que as figuras 7.9 e 7.12 mostram é que simplesmente diminuiu a população de elétrons da cadeia polimérica, de maneira que o maior nível ocupado da Esmeraldina passou a pertencer a uma banda de energia imediatamente abaixo da banda HOMO correspondente à Protoesmeraldina. Esses elétrons foram transferidos para os átomos de cloro, deixando a cadeia duplamente protonada. Nesse caso voltamos a ter uma banda HOMO semi-cheia, indicando um comportamento tipo de material condutor. Como o *gap* entre as bandas LUMO e HOMO é de apenas 0.41 eV, a condução na Esmeraldina deve ser sensível à variação térmica.

Nas figuras 7.13 e 7.14 apresentamos a densidade de estados da Esmeraldina em termos dos átomos constituintes da cadeia polimérica, incluindo os dois átomos de cloro, e em termos dos orbitais *p* e *s*, respectivamente.

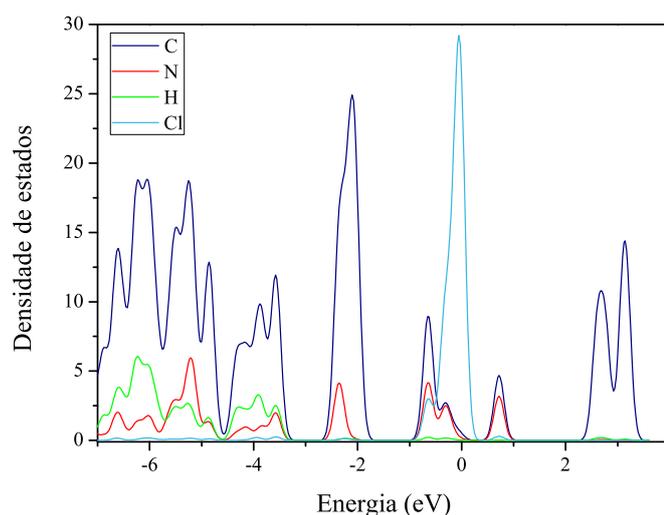


Figura 7.13 - Densidade de estados da Esmeraldina em termos dos átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio, que as constituem, além do átomo de cloro. Comparando esta figura com a figura 7.10, da densidade de estados da Protoesmeraldina, é possível observar os dois picos dos átomos de carbono e nitrogênio da banda HOMO, da Protoesmeraldina, que passou a ser a atual banda LUMO da Esmeraldina.

7.2.4 Nigranilina

Na figura 7.15 apresentamos a estrutura de bandas de energia da PANI dopada com três átomos de cloro, formando a Nigranilina. Observamos que a banda HOMO, com largura de 0.5 eV, encontra-se semi-ocupada, o que dá a característica de condutor à Nigranilina.

É possível observar a semelhança entre a estrutura de banda apresentada na figura 7.15 com aquela apresentada na figura 7.12, correspondente à Esmeraldina. A diferença mais marcante é o rebaixamento do nível de Fermi que, no caso da Nigranilina, passou

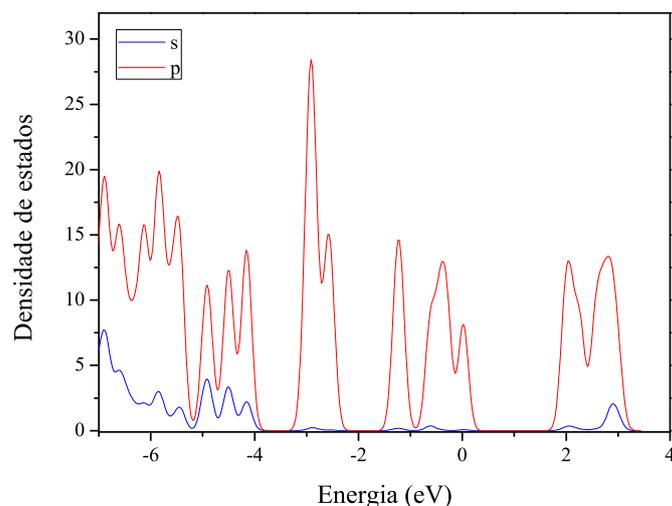


Figura 7.14 - Densidade de estados da Esmeraldina em termos dos orbitais p e s .

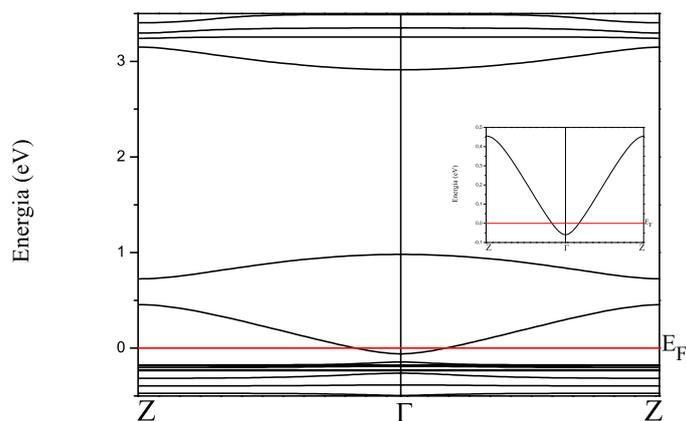


Figura 7.15 - Diagrama de banda para a Nigranilina, em que a PANI foi dopada com três átomos de cloro. Observa-se que, também neste caso, a banda HOMO está parcialmente ocupada, o que dá um caráter de condutor para a Nigranilina.

a cortar uma banda energeticamente mais baixa. Isso se deve à forte transferência de elétrons da cadeia da Nigranilina para os três átomos de cloro. Essa assertiva ficará mais clara quando discutirmos a distribuição de carga eletrônica na seção 7.3 mais à frente.

Nas figuras 7.16 e 7.17 apresentamos a densidade de estados em termos do tipo de átomos, carbono, nitrogênio e hidrogênio, que constituem a cadeia da Nigranilina, além do átomo de cloro, bem como em termos dos orbitais p e s , respectivamente.

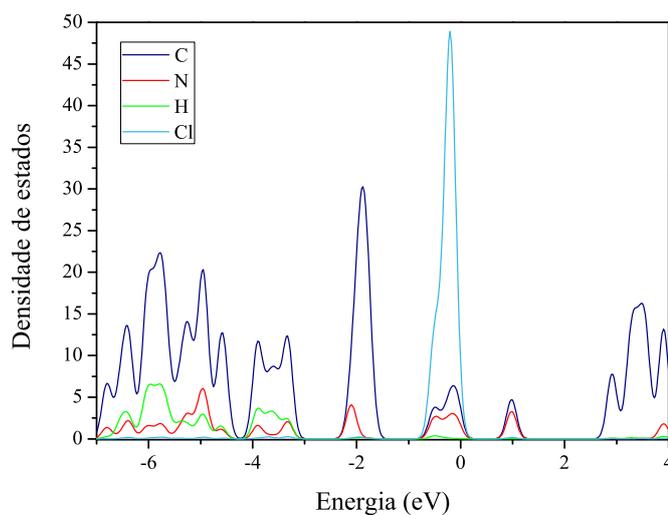


Figura 7.16 - Densidade de estados da Nigranilina em termos dos tipos de átomos: C, N, H e Cl.

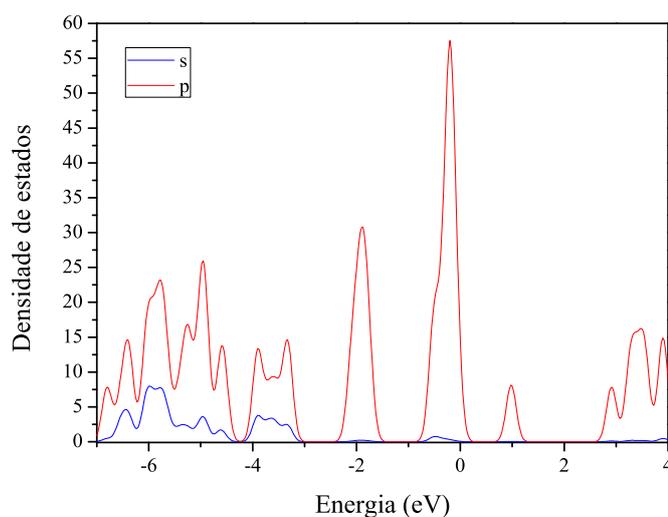


Figura 7.17 - Densidade de estados da Nigranilina em termos dos orbitais *p* e *s*.

7.2.5 Pernigranilina

A figura 7.18, mostra o resultado final do processo de dopagem através da adição de quatro átomos de cloro na estrutura da PANI, o que chamamos de Pernigranilina. Observamos que a banda HOMO está completamente ocupada, existindo um *gap* de energia entre aquela banda e a banda LUMO de 0.23 eV, revelando que a Pernigranilina comporta-se como um semicondutor de *gap* estreito.

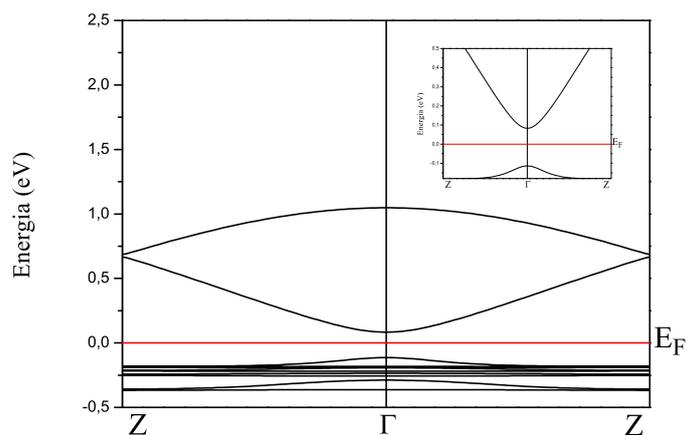


Figura 7.18 - Diagrama de bandas de energia da Pernigranilina, resultante da dopagem da PANI com quatro átomos de cloro. Observamos um *gap* de 0,23 eV entre a banda HOMO e a banda LUMO, o que revela que a Pernigranilina é um semiconductor de *gap* estreito.

Nas figuras 7.19 e 7.20 apresentamos as densidades de estado da Pernigranilina, discriminadas por tipos de átomos e por tipo de orbitais atômicos, respectivamente.

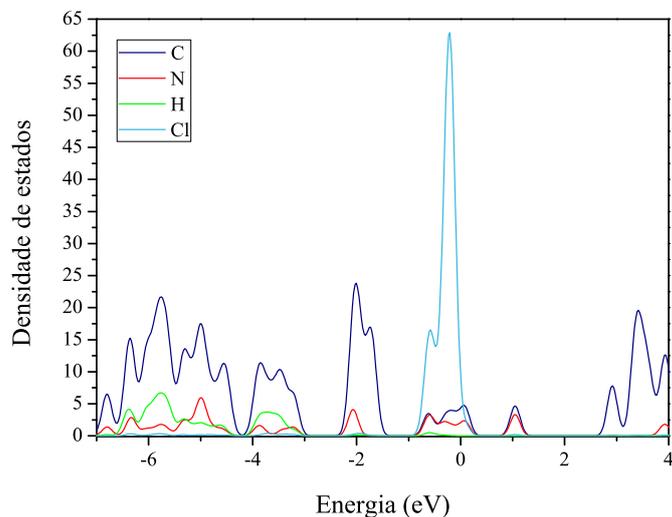


Figura 7.19 - Densidade de estados da Pernigranilina em termos do átomos de carbono, nitrogênio, hidrogênio e cloro.

A densidade de estados por orbital, como mostra a figura 7.20, permanece ainda predominante no orbital *p* como era esperado.

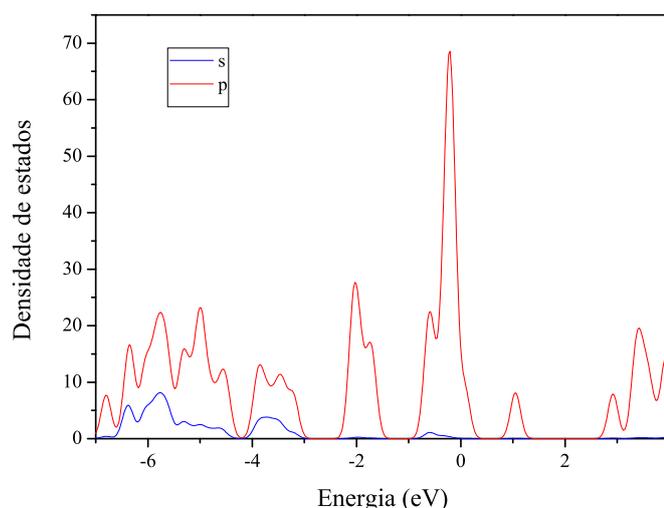


Figura 7.20 - Densidade de estados da Pernigranilina em termos dos orbitais p e s .

7.3 Distribuição de cargas

Embora a distribuição de cargas de Löwdin não seja uma observável medida experimentalmente, ela pode nos oferecer uma ideia qualitativa do fluxo de cargas entre a cadeia polimérica e os átomos de cloro utilizados como dopantes. A carga de Löwdin é calculada a partir da função de onda projetada sobre os orbitais atômicos. No presente cálculo, obtém-se essa projeção apenas para os orbitais atômicos de valência, que constam na definição do pseudopotencial de cada átomo [57]. Integrando-se o módulo ao quadrado dessa projeção na região do volume do átomo, obtém-se a sua carga. É claro que existe uma certa imprecisão na definição da região em que cada átomo está inserido, o que representa também uma imprecisão no cálculo dessa carga. Todavia, a carga de Löwdin é bastante útil para analisarmos o fluxo das cargas, como faremos aqui nesta seção.

Na tabela 7.2 apresentamos a variação das cargas de Löwdin da PANI dopada com cloro e a PANI pura, bem como a variação da carga de Löwdin do cloro na matriz da PANI em relação à carga de valência do átomo de cloro isolado. Chamamos de $\Delta Q_{Löwdin}(Cela)$ a diferença entre a carga total dos orbitais de valência PANI dopada e a PANI pura, e de $\Delta Q_{Löwdin}(Cl)$ a diferença entre a carga de valência do átomo do cloro na cadeia polimérica e a do átomo do cloro isolado. Observamos que em todos os casos, existe uma diminuição da carga total dos elétrons de valência da cadeia polimérica e um equivalente aumento da carga dos átomos de cloro. Observamos também, na seção 7.2, que a densidade de estados do átomo de cloro, em todos os casos de dopagem da PANI, apresenta um caráter bem localizado. Isso sugere que o cloro não está quimicamente ligado à cadeia polimérica, interagindo apenas eletrostaticamente com os átomos daquela cadeia. Isso nos leva a dizer

que, com o fluxo de cargas da cadeia polimérica para os átomos de cloro, o cloro atua tão somente como um agente protonizador dos átomos de cloro aos quais estão mais próximos.

Tabela 7.2 - Variação da carga de Löwdin das celas unitária da PANI, dopada com diferentes níveis de cloro (Protoesmeraldina, Esmeraldina, Nigranilina e Pernigranilina), em relação à PANI pura (Leucoesmeraldina), bem como do cloro dopante em relação ao átomo de cloro isolado.

Polianilina	$\Delta Q_{Lowdin}(\text{Cela})$	$\Delta Q_{Lowdin}(\text{Cl})$
Protoesmeraldina	- 0,79	+ 0,70
Esmeraldina	- 1,55	+ 1,40
Nigranilina	- 1,97	+ 1,76
Pernigranilina	- 2,39	+ 2,13

Para termos uma ideia da distribuição de cargas na cadeia da polianilina, apresentamos na figura 7.21 as superfícies isocarga da Protoesmeraldina, isto é, superfícies no espaço tridimensional que possui a mesma densidade de carga elétrica ρ em todos os seus pontos, em que o átomo dopante de cloro está indicado pelo seu símbolo químico Cl. Observamos que a hibridização dos orbitais do cloro com os orbitais do hidrogênio e do nitrogênio ocorrem para densidades de carga muito baixas ($\rho = 0,5$). Quanto maior a densidade de carga, mais localizados ficam os orbitais do cloro.

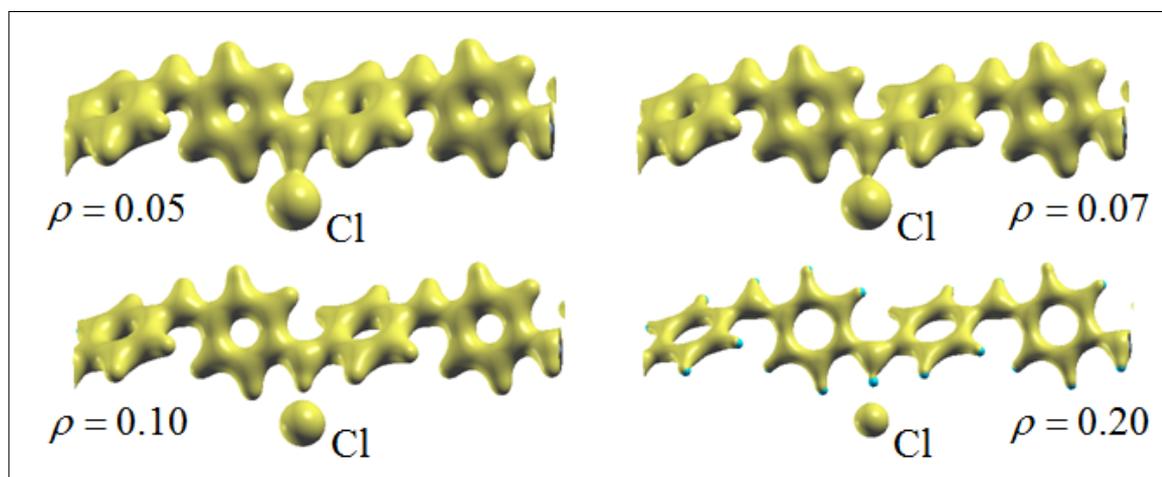


Figura 7.21 - Representação das superfícies isocarga da Protoesmeraldina, isto é, superfícies no espaço tridimensional que possuem a mesma densidade de carga elétrica, para quatro valores de ρ descritos na figura.

Na figura 7.22 mostramos um mapa da distribuição das cargas sobre um plano normal à direção longitudinal da cadeia da Protoesmeraldina, contendo o eixo sobre o qual estão localizados os átomos de cloro (verde), hidrogênio (azul) e nitrogênio (cinza). Observamos que em torno dos átomos de cloro e nitrogênio a densidade de cargas varia de zero (vermelho) a 0,2 (lilás). Entretanto, na região intermediária entre o cloro e o hidrogênio, o máximo da densidade de cargas é em torno de 0,08 (verde), indicando que os orbitais do cloro encontram-se bem localizados, o que sugere a baixa contribuição dos elétrons desse átomo para o processos eletrônicos da Protoesmeraldina.

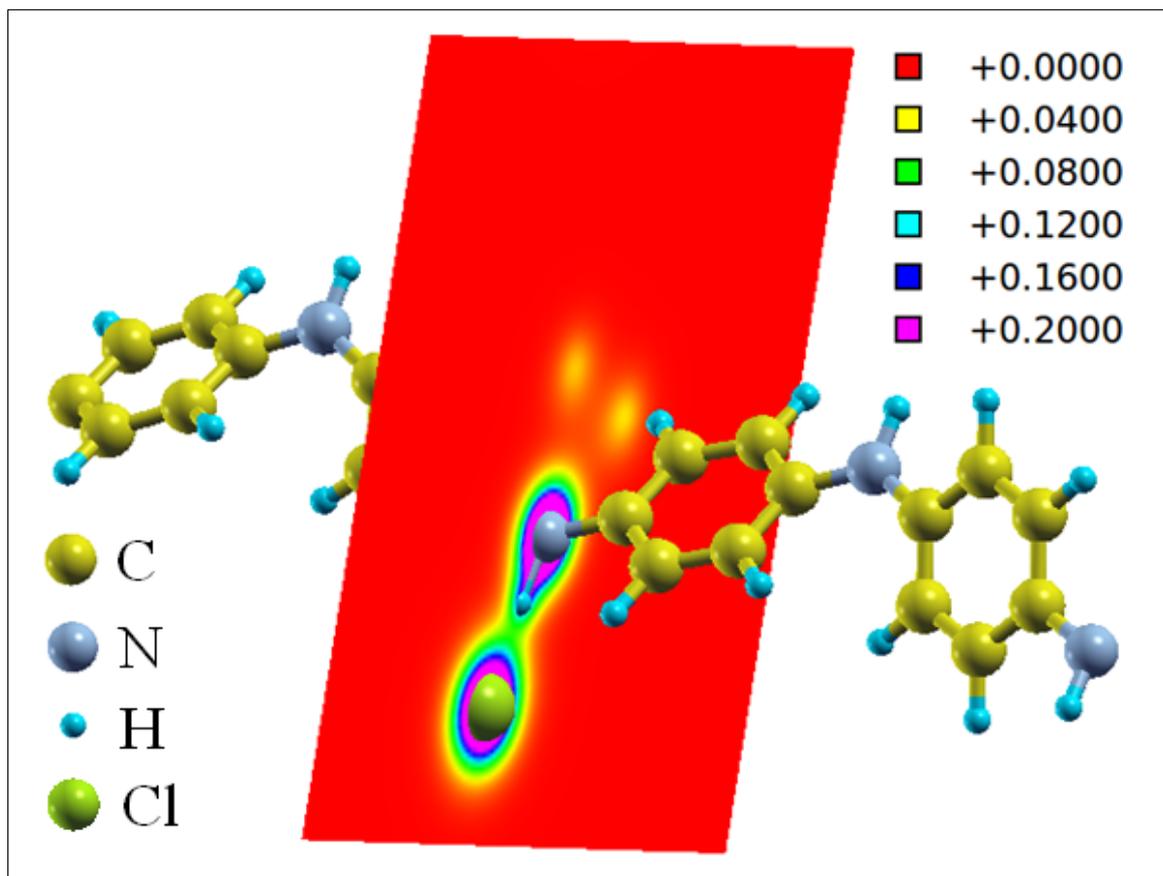


Figura 7.22 - Representação da densidade de carga elétrica para a Protoesmeraldina em uma escala variando de 0 (vermelho) a 0.2 (lilás), sobre um plano perpendicular à direção longitudinal (z) da cadeia polimérica, contendo os átomos de cloro (verde), hidrogênio (azul) e nitrogênio (cinza). Observamos que, ao longo do eixo de ligação dos três átomos, na região intermediária entre o cloro e o hidrogênio, a máxima densidade corresponde à cor verde (0,08).

Para efeito de comparação, apresentamos na figura 7.23 a densidade de carga elétrica para a Protoesmeraldina em uma escala variando de 0 (vermelho) a 0.2 (lilás), sobre um plano perpendicular à direção longitudinal (z) da cadeia polimérica, contendo dois átomos vizinhos de carbono (amarelo). Ao longo do eixo de ligação dos dois carbonos, a densidade de cargas varia de zero (vermelho) a 0.2 (lilás). Nessa região, a densidade de cargas elétricas é bem mais densa do que ao longo do eixo que liga o átomo de cloro ao átomo de nitrogênio, como mostrado na figura 7.22.

Qualitativamente, as formas Esmeraldina, Nigranilina e Pernigranilina da Polianilina apresentam o mesmo comportamento da Protoesmeraldina a respeito da densidade de carga em torno dos eixos de ligação dos átomos de cloro com os átomos de nitrogênio, passando pelo átomo de hidrogênio. Em todos os casos os orbitais do cloro apresentam um forte caráter de localização, o que sugere que os elétrons desse átomo têm pouca ou nenhuma participação nos processos eletrônicos desses polímeros.

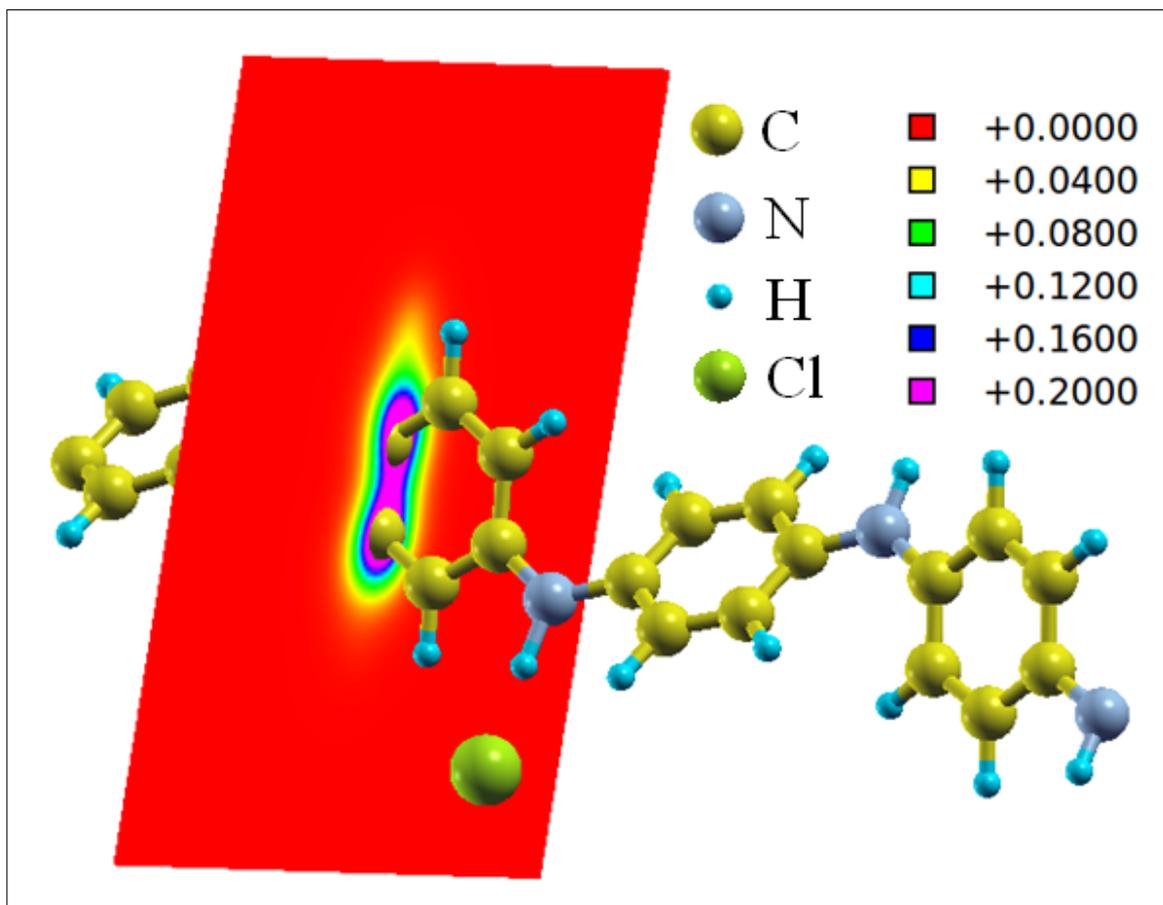


Figura 7.23 - Representação da densidade de carga elétrica para a Protoesmeraldina em uma escala variando de 0 (vermelho) a 0.2 (lilás), sobre um plano perpendicular à direção longitudinal (z) da cadeia polimérica, contendo dois átomos vizinhos de carbono (amarelo). Observamos que, ao longo do eixo de ligação dos dois carbonos, a densidade de cargas varia de zero (vermelho) a 0.2 (lilás), sendo a carga elétrica nessa região bem mais densa do que ao longo do eixo que liga o átomo de cloro ao átomo de nitrogênio, como mostrado na figura 7.22.

7.4 Propriedades de transporte eletrônico

Nesta seção apresentaremos os resultados das propriedades de transporte eletrônico dos cinco casos de estados da polianilina aqui estudados: Leucosmeraldina, Protoesmeraldina, Esmeraldina, Nigranilina e Pernigranilina. Obtivemos a transmitância, a condutância quântica e a corrente elétrica através da cadeia polimérica. Neste cálculo, utilizamos o software *WanT* [58], um complemento ao software Quantum Espresso, que trata o transporte como sendo coerente, à baixa temperatura, em uma cadeia periódica infinita.

7.4.1 Transmitância e condutância

Para a determinação da condutância quântica é utilizada a fórmula de Landauer [59]:

$$g = \frac{2e^2}{h} \Gamma(E_F), \quad (7.1)$$

onde $\Gamma(E_F)$ é a transmitância na energia de Fermi E_F . A transmitância Γ é proporcional à probabilidade de um elétron, com a energia de Fermi E_F , ser injetado em uma certa seção transversal L (esquerda) da cadeia polimérica e sair através de outra seção R (direita) da mesma cadeia. A transmitância é escrita em termos das funções de Green retardada e avançada, por meio da fórmula de Fisher e Lee [60]:

$$\Gamma(E) = Tr(\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a), \quad (7.2)$$

em que Tr é o traço, Γ_L e Γ_R são os acoplamentos dos trechos dos lados esquerdo e direito da cadeia polimérica com a sua seção central, e G_C^r e G_C^a as correspondentes funções de Green retardada e avançada do trecho central C , entre as duas seções transversais L e R .

Na figura 7.24 apresentamos a transmitância, em unidades de $2e^2/h$, em função da energia, em eV, das cinco formas de polianilinas estudadas neste trabalho, como acima mencionadas, considerando a temperatura nula. Nessa figura, para efeito de comparação, fizemos a origem das energias coincidir com o nível de Fermi ($E_F = 0$) de cada modelo.

Observamos que no espectro da transmitância da Leucoesmeraldina aparece um *gap* de energia em torno do nível de Fermi (0) de 2.26 eV, com a transmitância nula no intervalo de -1,35 eV a 0,91 eV. Desse resultado e da equação 7.1, concluímos que a condutância, que é dada pela transmitância no nível de Fermi, é zero para a Leucoesmeraldina. Pela dimensão do seu *gap*, podemos dizer que a Leucoesmeraldina comporta-se como um isolante.

Os três espectros da transmitância seguintes, da Protoesmeraldina, Esmeraldina e Nigranilina, não apresentam *gap* de energia em torno do nível de Fermi (0) No nível de Fermi todos apresentam transmitância, correspondendo a condutância de $2e^2/h$, conforme a equação 7.1. Com essas características do espectro da transmitância, esses três modelos comportam-se como metais em termos de transporte de carga elétrica.

No último espectro apresentado na figura 7.24, correspondente à Pernigranilina, também aparece um *gap* em torno do nível de Fermi, embora muito estreito, de apenas 0,108 eV, limitando-se no intervalo de -0,077 eV a 0,031 eV. Nessa estreita região de energia, a Pernigranilina comporta-se como um semiconductor de *gap* estreito.

Todas as características de transporte eletrônico acima apresentadas, resultantes de cálculo usando a teoria do funcional densidade (DFT), para os cinco modelos estudados no presente trabalho, estão qualitativamente em consonância com os resultados experimentais constantes na literatura [2].

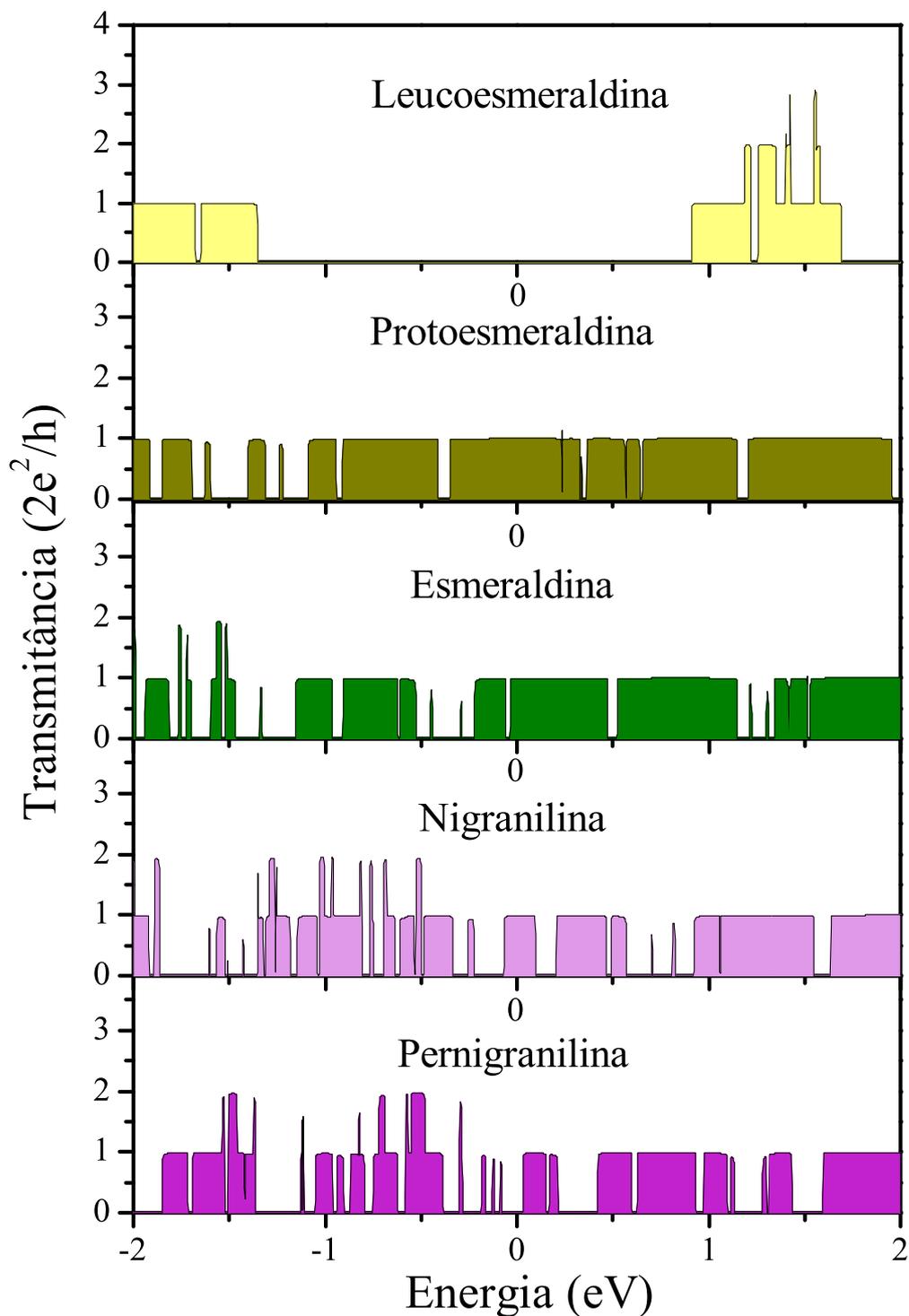


Figura 7.24 - Transmitância para os cinco modelos estudados. O nível de Fermi é tomado como o zero das energias. A Leucoesmeraldina, no topo da figura, apresenta transmitância nula em um intervalo de energia de -1,35 eV a 0,91 eV, com a correspondente condutância nula, caracterizando-se como isolante. A Protoesmeraldina, a Esmeraldina e a Nigranilina, não apresentam *gap* em torno do nível de Fermi, tendo uma condutância de $2e^2/h$, comportando-se como metal. A Pernigranilina também apresenta um *gap* de energia em torno do nível de Fermi, embora pequeno, de 0,108 eV, o que a faz se comportar como um semiconductor de *gap* estreito.

7.4.2 Corrente elétrica

A corrente elétrica foi obtida utilizando-se a fórmula de Landauer [59]:

$$I = \frac{2e}{h} \int_0^\infty d\varepsilon \Gamma(\varepsilon) [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + e\Phi)], \quad (7.3)$$

onde $f(\varepsilon)$ é a função de Fermi e Φ a tensão elétrica aplicada e $\Gamma(\varepsilon)$ é dada pela equação 7.2.

Na figura 7.25 apresentamos os espectros da corrente elétrica, em unidade de μA , em função da tensão elétrica aplicada, em eV, para os cinco modelos estudados.

No topo da figura mostramos a corrente elétrica da Leucoesmeraldina, que é nula no intervalo de energia correspondente ao *gap* de energia da transmitância, citado na subseção anterior. Este resultado corrobora a assertiva de que a Leucoesmeraldina comporta-se como um isolante. Para tensões elétricas acima da energia do *gap*, a corrente apresenta um comportamento linear, tipo ôhmico.

Nos três espectros seguintes da corrente elétrica em função da tensão elétrica, a Protoesmeraldina, a Esmeraldina e a Nigranilina apresentam as características de metal, com a corrente variando linearmente com a tensão.

No espectro na base da figura, temos o comportamento da corrente elétrica da Pernigranilina. Observamos que, em um intervalo de tensão próximo da tensão nula, correspondente ao *gap* da transmitância mostrado na figura 7.24, a corrente é nula. Neste caso, a Pernigranilina comporta-se como um semicondutor de *gap* estrito. Como o *gap* é de apenas 0,108 eV, espera-se que a corrente elétrica seja fortemente dependente da temperatura, uma vez que em temperaturas finitas, é possível elétrons serem promovidos termicamente da banda HOMO para a banda LUMO, gerando uma corrente elétrica finita.

Na figura 7.26 apresentamos os espectros da corrente elétrica em uma escala ampliada, de -0.1 eV a 0.1 eV, para compararmos as correntes dos cinco modelos em energias próximas à energia de Fermi. Observamos que no intervalo dos respectivos *gaps* de energia, a Leucoesmeraldina e a Pernigranilina apresentam corrente nula. Por outro lado, para tensões muito pequenas, próximas a zero, a corrente elétrica da Protoesmeraldina, Esmeraldina e Nigranilina apresentam praticamente a mesma inclinação. Isso se justifica pela razão de a derivada da corrente elétrica em relação à tensão ser proporcional à condutância. Esta por sua vez, é igual a $2e^2/h$ para esses três modelos, como foi visto na subseção 7.4.1.

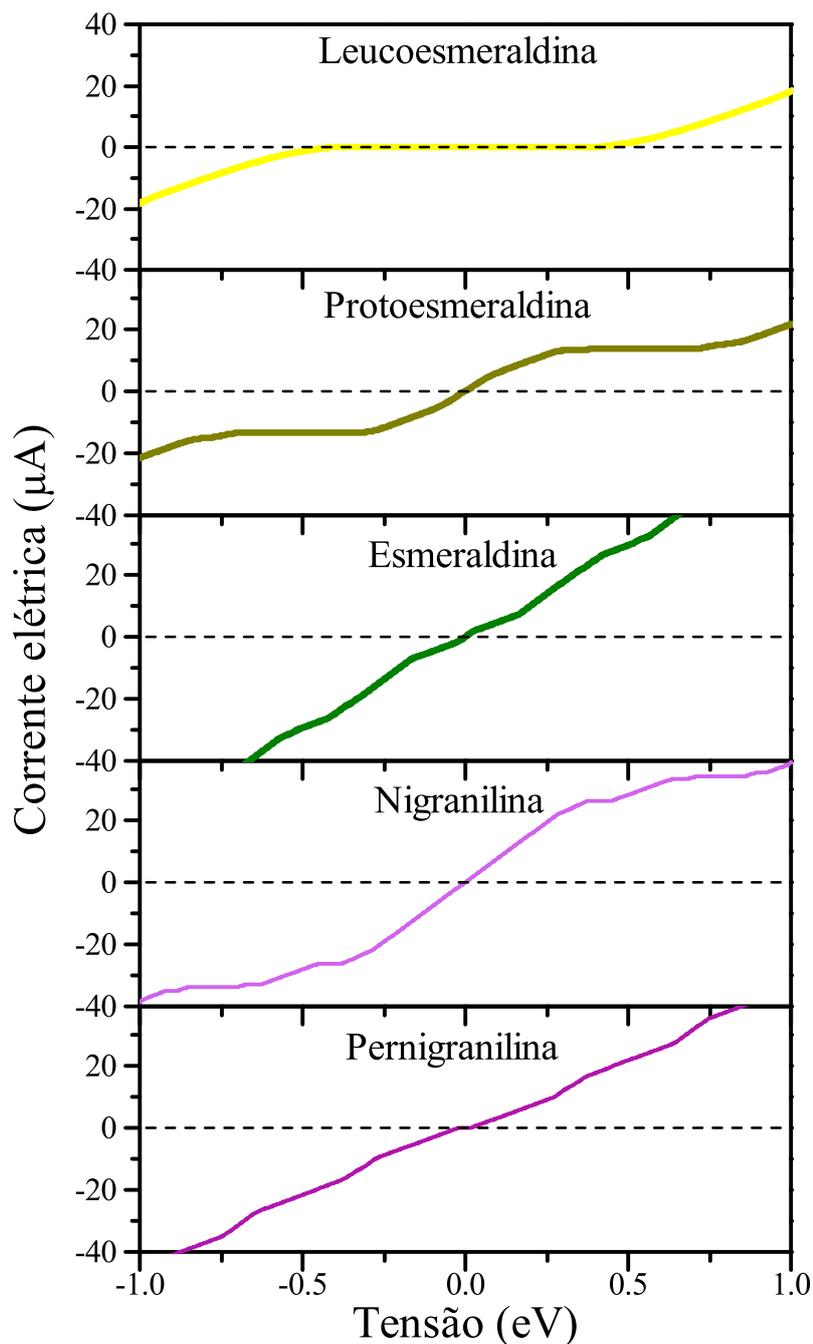


Figura 7.25 - Espectro da corrente elétrica dos cinco modelos estudados da polianilina em função da tensão elétrica. No topo, apresentamos o espectro da Leucoesmeraldina, que se caracteriza por ter corrente nula para voltagens no interior do *gap* da transmitância, de acordo com a figura 7.24, comportando-se como isolante. A Protoesmeraldina, Esmeraldina e Nigranilina apresentam um comportamento metálico para a corrente elétrica. A Pernigranilina apresenta corrente elétrica nula para tensões próximas de zero, o que a caracteriza como um semicondutor de *gap* estreito. Os resultados aqui apresentados estão qualitativamente em acordo com a literatura [2].

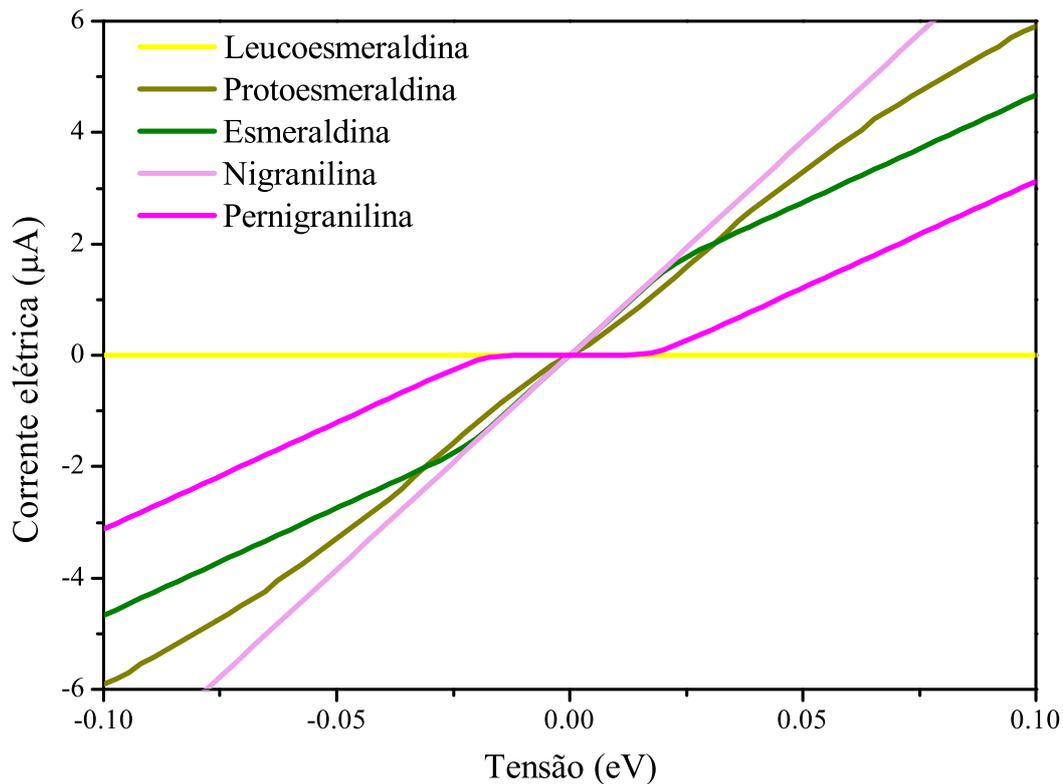


Figura 7.26 - Espectro da corrente elétrica ampliado. Observa-se claramente que para a Leucoesmeraldina e a Pernigranilina a corrente elétrica é nula para baixas tensões, menores que as correspondentes energias dos respectivos *gaps* da transmitância, conforme apresenta a figura 7.24. A Leucoesmeraldina comporta-se como isolante e a Pernigranilina como semiconductor. Por outro lado, a Protoesmeraldina, Esmeraldina e Nigranilina apresentam comportamento metálico. Os espectros dessas últimas possuem praticamente a mesma derivada da corrente em relação à tensão, uma vez que essa derivada é proporcional à condutância, que é igual a $2e^2/h$ para aqueles três modelos. Os resultados aqui apresentados estão qualitativamente em acordo com a literatura [2].

Conclusões

As propriedades eletrônicas da polianilina foram estudadas em relação ao grau de protonação por inserção de átomos de cloro na cadeia, o que no nosso caso simula o processo de dopagem experimental através da síntese com HCl em meio aquoso. O tratamento feito através de cálculos de primeiros princípios, a partir da teoria do funcional da densidade nos permitiu analisar os resultados teóricos e fazer boas previsões da evolução do polímero.

Os resultados obtidos no estudo teórico em relação aos diagramas de energia, mostram que de fato, o modelo utilizado está em concordância com o resultados mostrado em outras literaturas, uma vez que, durante a dopagem da cadeia com cloro, foi possível verificar a passagem de estados condutores para estados isolantes, isto pode ser observado nos diagramas de banda, no qual interpretam-se esses estados através dos níveis de energia.

O primeiro passo foi realizar a otimização geométrica do sistema. Após a otimização geométrica, a configuração da polianilina alcançou seu mínimo estado de energia, com isso mediu-se as posições dos anéis na cadeia e as distâncias entre os átomos pertencentes à mesma. O transporte eletrônico foi estudado em relação ao digrama de bandas, contribuição da densidade de estado devido a cada átomo e orbital, densidade de carga, transmitância e corrente elétrica.

Como apresentado no capítulo anterior, as bandas de energia foram calculadas no caminho (Z , Γ , Z) no espaço recíproco, aplicadas à todas as variações da polianilinas estudadas nesta dissertação. Todos os resultados obtidos foram estudados tendo-se como origem a energia do nível de Fermi (energia do último estado ocupado).

Em relação às bandas de energia, o que se conclui a partir da análise de cada caso, é que as polianilinas mostram de fato comportamento esperado, uma vez que pôde-se acompanhar o processo no qual a Leucoesmeraldina passou do seu estado isolante e durante o processo de dopagem passa a ter características de metal, ou seja, as suas variações levaram a estados condutores, como é o caso da protoesmeraldina, sal de esmeraldina e nigranilina. A análise da pernigranilina, nos permitiu concluir que este polímero é um semicondutor de gap estreito, o que mostra uma pequena discordância com os resultados presentes em outras literaturas, pois esta característica isolante na PNB em geral, mostra-

se bem acentuada. De fato, podemos dizer que a pernigranilina é um polímero isolante, contudo como o gap que caracteriza este estado é pequeno, pode-se dizer que ela é um semicondutor de gap estreito, pois qualquer excitação dado ao sistema promoverá a PNB de um estado isolante para um estado condutor.

Os resultados de densidade de estados mostraram que os átomos mais contributivos são os átomos de carbono e nitrogênio, e que praticamente não há contribuição dos átomos de hidrogênio, tanto para a banda HOMO quanto para a banda LUMO. No momento em que o átomo de cloro é inserido próximo à cadeia, a configuração da densidade de estados muda drasticamente, pois o átomo de cloro foi responsável pelo surgimento de um pico bem localizado em determinadas regiões dos gráfico de densidade de estados. O surgimento desses picos vieram indicar que de fato, o átomo de cloro, não fica preso à estrutura do polímero sendo sua função servir apenas como agente protonizador no esqueleto no polímero, não participando assim, da condução eletrônica da polianilina. Quando analisado em relação as contribuições por orbitais, foi notável a predominância dos orbitais p na formação das banda HOMO e LUMO com uma pequena participação dos orbitais s na formação das bandas.

De acordo com os resultados de transmitância, foi observado que estes apreciam os resultados das bandas de energia, como já era esperado. Para cada estado de oxidação/redução da polianilina, confirmou-se a passagem da forma isolante para a forma condutora. Para a LEB, a transmitância apresentou um gap já esperado que está em consonância com a estrutura de banda deste material. Nos casos em que se estudou a PE, PANI-ES e NGR, os resultados mais uma vez estão em boa aproximação, uma vez que em outras literaturas, estas polianilinas possuem características de metais. No caso da PNB, a transmitância apresentou um gap bem estreito em torno da energia de Fermi, o que indica que não há condução de elétrons nesse caso, fazendo que para um pequeno intervalo, a PNB se comporte como isolante, embora tenha sido descrita como um semicondutor de gap estreito.

Através da análise das correntes elétricas, obtivemos mais uma vez o comportamento esperado, uma vez que estes valores dependem da transmitância. O fato interessante de ser observado, ocorre exatamente em uma das fases isolantes da polianilina, a PNB. Neste caso, o gráfico de corrente versus tensão, mostra claramente que o estado isolante da PNB é muito sensível a qualquer excitação do sistema, pois para valores muito pequenos de tensão há também valores de corrente elétrica não nulos associados a este. Para a PE, PANI-ES e NGR nota-se um comportamento quase ôhmico das correntes elétricas, pois quase todas elas variam linearmente próximo ao zero da corrente de acordo com a tensão aplicada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Giustino. *Materials Modelling using Density Functional Theory*. Oxford University Press, United Kingdom, 1^a edition, 2014.
- [2] A. J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Rev. Mod. Phys.*, (73):681, 2001.
- [3] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density Functional Theory*. Wiley, New Jersey, 2009.
- [4] K. C. Patil. Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties. *Bull. Mater. Sci*, 16(6):533–541, 1993.
- [5] E. A. Sanches. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. *Journal of Molecular Structures*, 1036:121–126, 2013.
- [6] R. Ansari and M. B. Keivani. Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies. *E-Journal of Chemistry*, 3(4):202–217, 2006.
- [7] E. B. Mano. *Introdução a polímeros*. Edgard Blucher, São Paulo, 2^a edition, 1999.
- [8] J. W. Nicholson. *The Chemistry of Polymers*. RSC Publishing, United Kingdom, 3^a edition, 2014.
- [9] B. G. Soares E. F. Lucas and E. E. C. Monteiro. *Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. e-papers, Rio de Janeiro, 2^a edition, 2001.
- [10] G. Strobl. *The physics of Polymers*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [11] G. Strobl. *Condensed Matter Physics - Crystals, Liquids, Liquids Crystals and polymers*. Springer, Germany, 1^a edition, 2004.
- [12] R. J. Young and P. A. Lovell. *Introduction to Polimers*. CRC Press, New York, 3^a edition, 2011.

- [13] L. Akcelrud. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Manole, São Paulo, 1^a edition, 2007.
- [14] R. Faez *et all.* Polímeros condutores. *Química nova*, (11):13–18, 2000.
- [15] A. G. Macdiarmid. A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Synthetic Metals*, 40:2581–2590, 2001.
- [16] L. H. C. Mattoso and L. C. Bulhões. Synthesis and characterization of poly(o-anisidine) films. *Synthetic Metals*, 52(2):171–181, 1996.
- [17] D. Zhang. Preparation of core-shell structured alumina-polyaniline particles and their application for corrosion protection. *Journal of Applied Polymer Science*, 101:4372–4377, 2006.
- [18] M. J. Joseph. *Synthesis and physical characterisation of doped conducting polyaromatic amines*. PhD thesis, India, Dezembro 1995.
- [19] A .G. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. *Synthetic Metals*, 29:151–156, 1989.
- [20] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir. Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 104:1900–1904, 2007.
- [21] N. Gospodinova and L. Terlemezyan. Conducting Polymers by Oxidative Polymerization: Polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, 23:1443–1484, 1998.
- [22] M. Evain, S. Quillard, B. Corraze, W. Wang, and A. G. Macdiarmid. Preparation of core-shell structured alumina-polyaniline particles and their application for corrosion protection. *Acta Crystallographica E: Structures Reports Online*, 58(3):o343–o344, 2002.
- [23] M. E. Jozefowicz. X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules*, 24(3):779–789, 1991.
- [24] W. S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer: Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 82:2385–2400, 1986.
- [25] F. L. Dias and M. A. T. Silva. *Polímeros Semicondutores*. Livraria da Física, São Paulo, 1^a edition, 2012.

-
- [26] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Física do estado sólido*. Cengage Learning, São Paulo, 2011.
- [27] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, New York, 7^a edition, 1996.
- [28] R. B. Leighton R. P. Feynman and M. Sands. *Lectures on Physics*. Basic Books, United States, 5 edition, 2011.
- [29] M. Kerileng, P. M. Molapo, R. F. Ndangili, and G. M. Ajayi. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7:11859 – 11875, 2012.
- [30] J.J. Sakurai and J. Napolitano. *Mecânica Quântica Moderna*. bookman Companhia Editora Ltda, São Paulo, 2^a edition, 2013.
- [31] R. Eisberg and R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Elsevier, São Paulo, 9^a edition, 1994.
- [32] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 3^a edition, 1999.
- [33] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. pages 542–548, 1926.
- [34] E. Livshits and R. Baer. A Density Functional Theory for Symmetric Radical Cations from Bonding to Dissociation. *J. Phys. Chem., A* 112:12789–12791, 2008.
- [35] P. Hohenberg and W. Khon. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):864–871, 1964.
- [36] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects. *Physical Review*, 140(3B):1133–1138, 1965.
- [37] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, and M. Calandra. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [38] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2008.
- [39] N. D. Mermin. Thermal Properties of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, (137):A1441–1443, 1965.
- [40] R. G. Parr and W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [41] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review*, 45(7):566–569, 1980.

- [42] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048–5079, 1981.
- [43] S. H. Vosko *et al* J. P. Perdew, J. A. Chevary. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11):8800, 1992.
- [44] J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12):6671, 1989.
- [45] K. Burke J. P. Perdew and W. Yue. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23):16533, 1988.
- [46] P. Joachim, H. Robin, M. Martijn, and K. Georg. The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23):234102, 2005.
- [47] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [48] W. E. Pickett. Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. *Computer Physics Reports*, (9):155–168, 1988.
- [49] M. Fuchs and M. Scheffler. Ab-initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communication*, 9(119):67–98, 1999.
- [50] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 11(41):7892, 1990.
- [51] D. F. Shanno. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24(111):647–656, 1970.
- [52] R. Fletcher and M. J. D. Powell. A rapidly convergent descent method for minimization. *Mathematics of Computation*, 24(111):163–168, 1964.
- [53] P. Henning and M. Kiefel. Quasi-Newton Methods: A New Direction. *Journal of Machine Learning Research*, 14:843–865, 2013.
- [54] D. Goldfarb. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 24:23–26, 1970.

-
- [55] A. Kokalj. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graphics Modelling*, 17:176–179, 1999.
- [56] A. Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci.*, 28:155–168, 2003.
- [57] J. S. Murray and K. Sen. *Molecular Electrostatic Potentials Concepts and Applications*. Elsevier, New Orleans, 1996.
- [58] A. Ferretti, B. Bonferroni, A. Calzolari, and M. B. Nardelli. WanT User’s Guide - ab initio electronic transport from maximally-localized wannier functions. (<http://www.wannier-transport.org>), pages 1–30, 2012.
- [59] R. Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philos. Mag.*, (21):863–867, 1970.
- [60] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.