



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

ESTUDO DE SISTEMAS EM ESCALA NANOSCÓPICA UTILIZANDO
APROXIMAÇÃO DFTB

Jéssica de Oliveira Fernandes

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

JÉSSICA DE OLIVEIRA FERNANDES

ESTUDO DE SISTEMAS EM ESCALA NANOSCÓPICA
UTILIZANDO APROXIMAÇÃO DFTB

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, como requisito parcial
para obtenção do grau de Bacharel em
Física.

Rio Claro - SP
2022

F363e

Fernandes, Jéssica de Oliveira

Estudo de sistemas em escala nanoscópica utilizando aproximação
DFTB / Jéssica de Oliveira Fernandes. -- Rio Claro, 2022
53 f. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

1. Física. 2. Simulação (Computadores). 3. Nanoestruturas. 4.
Fulerenos. 5. Fulerenos Porosos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

JÉSSICA DE OLIVEIRA FERNANDES

ESTUDO DE SISTEMAS EM ESCALA NANOSCÓPICA
UTILIZANDO APROXIMAÇÃO DFTB

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Assoc. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos (orientador)

Prof. Tit. Edson Denis Leonel

Prof. Assoc. Makoto Yoshida

Rio Claro, 08 de Fevereiro de 2022.



Assinatura do(a) aluno(a)



Assinatura do(a) orientador(a)

Agradecimentos

Ao meu orientador e professor Ricardo Paupitz. Todos seus ensinamentos e estímulos foram fundamentais na elaboração deste trabalho. Obrigada por toda paciência e atenção empregada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio em três projetos diferentes de Iniciação Científica.

A todos os professores que participaram da minha formação, tanto no Ensino Básico como no Ensino Superior, com prazer em ensinar. Um obrigada especial aos professores do Estadual.

A minha mãe Ivete por todo apoio, incentivo e amor com os quais fui agraciada nesse processo. Ao meu pai Júlio por toda sua bondade, generosidade e zelo, sem seu apoio essa graduação não teria acontecido. A minha irmã Patricia, que com sua presença no mundo me permitiu sentir esperança na vida; te carrego comigo aqui dentro, sempre. E a toda minha família por me apoiarem tanto.

A minha querida Rep. Ilhadas, especialmente à Ana, Bruna, Igã e Princesa. Vocês foram (e ainda são) família. A graduação foi, além de tudo, uma aventura ao lado de vocês. Cresci um pouco com cada um. Obrigada por tudo.

A Maria, que me acompanhou nessa estrada mesmo depois que nossos caminhos já não eram mais juntos. Seu apoio, amor e carinho tornam a caminhada mais leve todos os dias. Sem você as grandes coisas não seriam tão felizes e os dias ruins seriam bem mais difíceis.

Ao Ricardo por ter aparecido em minha vida e me acolhido de forma tão calma e terna. Sou muito feliz por nossos caminhos terem se cruzado nesse Campus. Você não tem ideia do carinho que tenho por você.

Ao Leo por sua amizade e companheirismo. Foi fundamental te ter ao meu lado todos esses 5 anos, tanto na vida acadêmica como na vida pessoal. Espero que você continue por aqui por muito mais tempo. Sem você eu sou um pouco mais borocoxô.

Aos meus colegas de sala que se tornaram amigos: Rei e Bruno (mesmo que o Bruno não acredite em amizade), por todo apoio na graduação e toda experiência compartilhada.

Aos meus amigos de Pouso Alegre: Calu, João, Jorge, Matheus, Paçoca e Vanessa. Vocês sempre me recordam como é bom e importante voltar pra casa e retornar recarregada para a graduação. Obrigada por sempre me apoiarem.

Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades físicas de macromoléculas construídas em arquitetura de fulerenos comuns C₂₀ e C₆₀. Os blocos de construção que foram utilizados para a estruturação geométrica dos fulerenos porosos foram as unidades repetidoras das estruturas bidimensionais grafenileno (BPC) e grafeno poroso (PG). Utilizamos como método o SCC-DFTB implementado através do pacote de software amplamente utilizado para simulações quânticas, o DFTB+. Assim, foi possível realizar a otimização geométrica de moléculas e estruturas porosas, determinar a energia de coesão de sistemas e investigar as propriedades eletrônicas dos fulerenos porosos a partir da determinação dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Além disso, sabemos que, devido a alta porosidade dessas estruturas, há interesse na investigação do armazenamento de átomos e moléculas em seu interior. Por isso, propriedades como a barreira potencial para o encausamento da molécula de H₂ e do átomo de Silício foram estudadas, bem da adsorção desses mesmo elementos pelas macromoléculas.

Palavras-chave: DFT, DFTB, Fulerenos Porosos.

Abstract

In this work we investigated the physical properties of macromolecules built in common fullerene architecture, C₂₀ and C₆₀. The building blocks used for the geometric structuring of the porous fullerenes were the repeater units of the two-dimensional structures: graphenylene (BPC) and porous graphene (PG). We used as a method the SCC-DFTB implemented through the software package widely used for quantum simulations, the DFTB+. Thus, it was possible to perform the geometric optimization of porous molecules and structures, determine the cohesion energy of systems and investigate the electronic properties of porous fullerenes from the determination of the HOMO and LUMO frontier molecular orbitals. Furthermore, we know that, due to the high porosity of these structures, there is interest in investigating the storage of atoms and molecules inside them. Therefore, properties such as the potential barrier for the encapsulation of the H₂ molecule and the Si atom were studied, as well as the adsorption of these same elements by the macromolecules.

Keywords: DFT, DFTB, Porous Fullerenes.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Fulerenos (a)C20 e (b)C60 que serão usados como arquiteturas bases para a construção de fulerenos porosos; unidades de repetição de (c) grafenileno (BPC) e (d) grafeno poroso (PG).	14
Figura 2 – (a) A distribuição no gráfico mostra a variação da densidade eletrônica de um átomo de carbono durante o carregamento (parte sombreada). O plot desta densidade é comparada a curva descrita pela Eq. 2.77, onde $FWHM_I = 1.329/U$ (onde U é dada pela Eq. 2.70. A mudança de densidade perto do núcleo é irregular, mas a mudança é suave em até 90%. (b) O segundo gráfico representa a interação de duas distribuições de carga gaussiana esféricas e simétricas. Como as distribuições são idênticas, teríamos então $FWHM_I = FWHM_J = 1.329/U$, onde $U = 1$. Quando $R_{IJ} \gg FWHM_I$ as interações serão do tipo coulombiana, e a aproximando-se de U teremos $R_{IJ} \rightarrow 0$. Fonte: figura adaptada de (KOSKINEN; MÄKINEN, 2009).	29
Figura 3 – Integração dos orbitais locais de dois átomos I e J . Os círculos representam os orbitais atômicos μ e ν , a área sombreada representa o volume V_I do átomo I e a área hachurada representa a sobreposição dos orbitais. Fonte: figura adaptada de (KOSKINEN; MÄKINEN, 2009).	31
Figura 4 – Ligações das estruturas porosas. Em (a) BPCC20, (b) BPCC60, (c) PGC20 e em (d) PGC60.	35
Figura 5 – Diagrama dos orbitais moleculares para fulerenos comuns e fulerenos porosos.	38
Figura 6 – Visualização dos orbitais moleculares para fulerenos porosos. Em azul a parte positiva da função de onda e em vermelho a parte negativa. Na esquerda estão presentes as representações do orbital HOMO e na direita o orbital LUMO: (a) e (b) BPCC20, (c) e (d) BPCC60, (e) e (f) PGC20 e (g) e (h) PGC60.	41
Figura 7 – Alteração nos orbitais moleculares devido ao encapsulamento de H2O. Em azul a parte positiva da função de onda e em vermelho a parte negativa. Orbitais HOMO representados pelas figuras da esquerda e LUMO na direita. Das estruturas: (a) e (b) PGC20 e (c) e (d) PGC60	42
Figura 8 – Representação da distribuição de carga total, indicadas a esquerda, e diferença de carga dispostas a direita. Das estruturas: (a) e (b) BPCC20, (c) e (d) BPCC60, (e) e (f) PGC20 e (g) e (h) PGC60	43

Figura 9 – Gráficos que mostram a barreira potencial para o encapsulamento de moléculas de H ₂ , curvas em vermelho, e átomos de Si, curvas em azul, nas estruturas porosas.	45
Figura 10 – Poros da estrutura BPCC60. Em (a) temos o poro menor da estrutura e em (b) o poro maior.	46
Figura 11 – Poros da estrutura PGC60. Em (a) temos o poro menor da estrutura e em (b) o poro maior.	46
Figura 12 – Gráficos que mostram a barreira potencial para o encapsulamento do átomos de Si no (a) fulereno poroso BPCC60 e (b) fulereno poroso PGC60.	46
Figura 13 – Adsorção do átomo de silício em estruturas de BPCC20: (a) apresenta a ligação de ponte entre dois átomos de carbono e (b) apresenta a ligação sobre a face retangular.	48

Lista de tabelas

- Tabela 1 – Propriedades estruturais da molécula de H₂O isolada, obtida via minimização de energia através do método SCC-DFTB usando a parametrização MIO: r_{H_1-O} e r_{H_2-O} correspondem às distâncias em Å do oxigênio para o primeiro e segundo hidrogênio, respectivamente. O ângulo formado pela molécula α_{HOH} é apresentado na terceira linha, seguido do valor de Energia Total do sistema. Entre parênteses estão representados os valores encontrados em (SALEH; HOFER, 2019). 33
- Tabela 2 – Propriedades estruturais das moléculas de CO₂, H₂ e O₂ isoladas, através de otimização geométrica utilizando o método SCC-DFTB. Os termos da primeira e segunda coluna, r_{C-O_1} , r_{C-O_2} , r_{H-H} e r_{O-O} , representam as distâncias em Å entre os átomos indicados. A terceira coluna apresenta os ângulos, α_{OCO} , α_{HH} e α_{OO} , formados entre os átomos das moléculas de CO₂, H₂ e O₂. A quarta coluna traz os valores de Energia Total dos sistemas. 33
- Tabela 3 – Propriedades estruturais dos fulerenos C₂₀ e C₆₀, respectivamente. Resultados obtidos através de otimização geométrica utilizando o método SCC-DFTB: r_{C-C} corresponde às distâncias das ligações entre carbonos em fulerenos C₂₀, $r_{C-C_{\text{pentágono}}}$ e $r_{C-C_{\text{hexágono}}}$ correspondem às distâncias de ligações em fulerenos C₆₀ para as faces pentagonais e hexagonais, respectivamente; α_{CC} são os ângulos de ligações encontrados em estruturas C₂₀, $\alpha_{CC_{\text{pentágono}}}$ e $\alpha_{CC_{\text{hexágono}}}$ são os ângulos encontrados em fulerenos C₆₀ para as diferentes faces. A quinta e última coluna apresenta os valores de Energia Total para os dois fulerenos. 34
- Tabela 4 – Energia de Coesão das estruturas individuais e dos sistemas encapsulados com pequenas moléculas. A quarta e quinta coluna apresentam os valores da energia total de coesão e a energia de coesão por átomo, respectivamente. Todos os valores de energia estão da tabela estão expressos em eV. 36
- Tabela 5 – Energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, e do gap de energia para cada estrutura. Todos os valores da tabela estão expressos em eV. 37
- Tabela 6 – Energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, e do gap de energia para cada sistema encapsulado. Todos os valores da tabela estão expressos em eV. 39
- Tabela 7 – Valores das barreiras potenciais para o encapsulamento de Si e H₂ nos fulerenos porosos BPCC₂₀, BPCC₆₀, PGC₂₀ e PGC₆₀. Todos os valores de energia da tabela estão expressos em eV. 44

Tabela 8 – Energia de Coesão dos sistemas de adsorção do átomo de Si em estruturas BCC20. A quarta e quinta coluna apresentam os valores da energia total de coesão e a energia de coesão por átomo, respectivamente. Todos os valores de energia estão da tabela estão expressos em eV. 48

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	METODOLOGIA	15
2.1	Teoria do Funcional de Densidade - DFT	15
2.1.1	O básico de mecânica quântica	15
2.1.2	O que é um funcional?	18
2.1.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn	19
2.1.3.1	Teorema 1	19
2.1.3.2	Teorema 2	21
2.1.4	Equações de Kohn-Sham	22
2.2	Teoria do Funcional da Densidade <i>Tight-binding</i> - DFTB	25
2.2.1	Termo de repulsão	27
2.2.2	Termo de flutuação de carga	27
2.2.3	Formalismo <i>Tight Binding</i> (TB)	30
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
3.1	Otimizações Geométricas	32
3.2	Energia de Coesão	35
3.3	Orbitais Moleculares HOMO e LUMO	36
3.3.1	Fulerenos e Fulerenos Porosos	36
3.3.2	Sistemas Encapsulados	38
3.4	Waveplot	39
3.5	Barreira Potencial para o Encapsulamento de Átomos de Si e Moleculas de H₂ em Estruturas Porosas	44
3.6	Adsorção em Fulerenos Porosos	47
3.6.1	Átomo de Silício	47
3.6.2	Molécula de H ₂	48
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	50
	REFERÊNCIAS	52

1 Introdução

O interesse e a busca por novos materiais tornou-se um campo em crescimento nos últimos anos, principalmente na busca daqueles que são passíveis de aplicação tecnológica. Este processo possibilitou a verificação teórica e a síntese de estruturas como os fulerenos, nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *carbon nanotubes*), e estruturas bidimensionais (folhas com a espessura de um átomo) como é o caso do grafeno, grafeno poroso (PG) e o grafenileno (BPC). Essas estruturas chamam a atenção devido as suas propriedades estruturais e eletrônicas, e a investigação das mesmas trouxeram grande vislumbres para o avanço tecnológico.

Os fulerenos são nanoestruturas esferoidais (ou quase), formadas por hexágonos interligados por pentágonos, estáveis e constituídas apenas por átomos de carbono. São, assim como o diamante e o grafite, uma forma alotrópica do átomo de carbono. Estas estruturas são denotadas por uma forma geral C_n , onde C representa o átomo de carbono e n a quantidade do mesmo na estrutura. O mais famoso e mais estável dentre os fulerenos é o C60 também conhecido como *buckminsterfullerene*, mostrado na Figura 2 (b).

Quando proposto, em 1985, H. W. Kroto ,J. R. Heath , S. C. O'Brien , R. F. Curl e R. E. Smalley publicaram um artigo sobre o fulereno C60 ([KROTO et al., 1985](#)). Neste artigo os autores apresentaram um estudo prático, onde realizaram experimentos que tinham por objetivo compreender os mecanismos de formação no espaço de estruturas compostas de cadeias longas de átomos de carbono. Para tal, vaporizaram um bloco de grafite por irradiação a laser. Com este feito, foi notada a grande quantidade de *clusters* de 60 átomos de carbono. Sugeriram então que a estrutura que se formaria nesses aglomerados daria origem a algo semelhante a uma bola de futebol, um icosaedro truncado, de 60 vértices e 32 faces, das quais 12 possuíam um formato pentagonal e 20 um formato hexagonal. Assim, uma molécula de fulereno C60 se forma ao se colocar cada átomo em um vértice desta estrutura, sendo que a valência de cada átomo será satisfeita por duas ligações simples e uma dupla com os carbonos vizinhos. Dizemos que o fulereno C60 é o mais estável devido ao maior número de aglomerados com essa quantidade de átomos nos experimentos propostos nesse estudo.

Em um outro trabalho ([KROTO, 1987](#)) os autores sugerem que a molécula C60 provavelmente resistiu ao processos de agrupamento devido a sua estrutura esférica, que implica na inércia química devido a ausência de locais reativos como existem, por exemplo, nas bordas de uma folha de grafite. Outras espécies de fulerenos também são citadas nesse trabalho, sendo estáveis apenas as estruturas contendo um número par de átomos de carbono (devido a valência do mesmo).

Uma das características que mais chama atenção nos fulerenos é o seu interior oco. Este fato trouxe muita curiosidade acerca do encapsulamento de átomos ou pequenas moléculas em seu interior e como isto poderia alterar as propriedades físicas dos fulerenos. Estes sistemas são denominados fulerenos endoédricos ou endofulerenos (POPOV; YANG; DUNSCH, 2013).

Neste sentido, é fácil e intuitivo afirmar que os fulerenos já são “velhos conhecidos” do meio científico e isso implica em: uma vasta quantidade de material acerca das propriedades físicas e estruturais desses materiais. Logo, torna-se interessante seu estudo para comparação com resultados encontrados na literatura, uma forma de se testar o método utilizado com novas estruturas. Já os fulerenos porosos, como são estruturas recém propostas construídos em blocos de construção BPC e PG, possuem pouco material acerca de suas propriedades e isso sugere o interesse deste trabalho em investigar essas propriedades físicas e eletrônicas.

Essa classe de macromoléculas recentemente propostas são construídas a partir da arquitetura dos fulerenos comuns utilizando-se de outros blocos de construção, como as unidades de repetição do PG e BPC (mostradas na Figura 2 (c) e (d)) (PAUPITZ et al., 2014). Devido à alta porosidade dessas estruturas elas podem ser boas candidatas para aplicações como armazenamento de gases e/ou encapsulamento molecular. Segundo o artigo onde foram propostas, os resultados indicam que essas estruturas podem apresentar propriedades interessantes como, por exemplo, estabilidade mecânica em altas temperaturas, e podem ser alternativas promissoras no desenvolvimento de produtos altamente porosos, materiais flexíveis e de alta resistência.

Para que seja facilitada a nomenclatura das estruturas porosas aqui estudadas, definiremos as seguintes abreviações: estruturas construídas em arquitetura de um fulereno com unidade de repetição BPC serão nomeadas de $BPCn$; aos porosos construídos com blocos de construção de um grafeno poroso chamaremos de PGn . Onde Cn representa a estrutura de fulereno comum que foi utilizada na construção da macromolécula, e a unidade de repetição atribuída é representada pelas siglas BPC e PG, para grafenileno e fulereno poroso respectivamente.

As simulações computacionais encaixam-se neste trabalho como uma importante ferramenta no estudo de nanoestruturas. Este método popularizou-se no estudo destas estruturas devido a grande gama de possibilidade quando falamos do número de testagens, onde podemos aplicar diversas condições ao sistema em estudo e elaborar um número expressivo de dados acerca do mesmo. Este processo pode facilitar o desenvolvimento de rotas de sínteses desses materiais o que diminui expressivamente, com o uso de experimentos virtuais, os gastos de experimentos práticos.

Dentre as abordagens que podem ser utilizadas, destacam-se os métodos clássicos e quânticos. Dentre os métodos quânticos há um grande reconhecimento da comunidade

científica acerca da Teoria do Funcional de Densidade - DFT (do inglês *Density Functional Theory*)(POREZAG et al., 1995). A popularidade dos métodos de simulação computacional baseados nesta teoria se dá pela sua flexibilidade e generalidade (construída em uma base sólida) na aplicação de conceitos de natureza fundamental (CAPELLE, 2006). A DFT tem como proposta a resolução do problema de muitos corpos utilizando a densidade eletrônica do sistema (ao invés da função de onda) para resolver a Schrödinger (ES) (responsável pela descrição de como o estado de um dado sistema quântico evolui no tempo). O "coração" dessa teoria está nos Teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham, onde determinamos um sistema auxiliar de elétrons não interagentes com mesma densidade eletrônica do sistema interagente que está sendo estudado. Alguns outros métodos quânticos utilizam-se de outras vias de resolução, como a aproximação da própria função de onda do sistema.

Porém, apesar de ser uma das melhores escolhas quando o assunto é o cálculo de estruturas eletrônicas, a DFT encontra uma barreira quando os sistemas são constituídos por muitos átomos. Isso se deve ao seu alto custo computacional nestes casos, e a solução acaba sendo lançarmos mão de aproximações bem eficientes. Neste cenário entra como alternativa o uso da *Tight Binding* DFT (DFTB)(ELSTNER et al., 1998), que engloba dada agilidade e eficiência computacional podendo ser utilizada até mesmo em *laptops* sem grande capacidade computacional mantendo a qualidade advinda das previsões da DFT. Seu uso no cálculo da estrutura eletrônica de sistemas atômicos e moleculares teve início em 1954, no trabalho publicado por Slater e Koster(SLATER; KOSTER, 1954). Essa aproximação é baseada em uma expansão em segunda ordem da energia total de Kohn-Sham em termos das flutuações de carga do sistema.

Algo que vale ressaltar é que a DFT é um método *ab initio*, ao contrário da DFTB. Isso implica que diferente de sua teoria base, esta aproximação necessita de alguns parâmetros. Esses parâmetros são calculados usando a própria DFT e entregam as contribuições da parte repulsiva e da parte eletrônica da energia total do sistema. Chamamos esses parâmetros de arquivos de Slater-Koster, que são amplamente distribuídos para um dado conjunto de elementos que já foram previamente calculados. O conjunto de parâmetros que serão escolhidos dependerá muito do sistema estudado e dos resultados que pretendemos alcançar. Neste trabalho usaremos principalmente um conjunto muito utilizado em ciências dos materiais: o MATSCI (FRENZEL et al., 2004); outro conjunto utilizado será o MIO (ELSTNER et al., 1998).

Neste trabalho, nossos esforços serão voltados para os fulerenos porosos BPC20, BPCC60, PGC20 e PGC60, onde analisaremos suas propriedades mecânicas e a estrutura eletrônica, além da adsorção e encapsulamento de átomos e pequenas moléculas. Utilizaremos como metodologia as simulações computacionais com abordagem quântica baseadas na aproximação DFTB implementadas com o auxílio do pacote de software

DFTB+ (HOURAHINE et al., 2020).

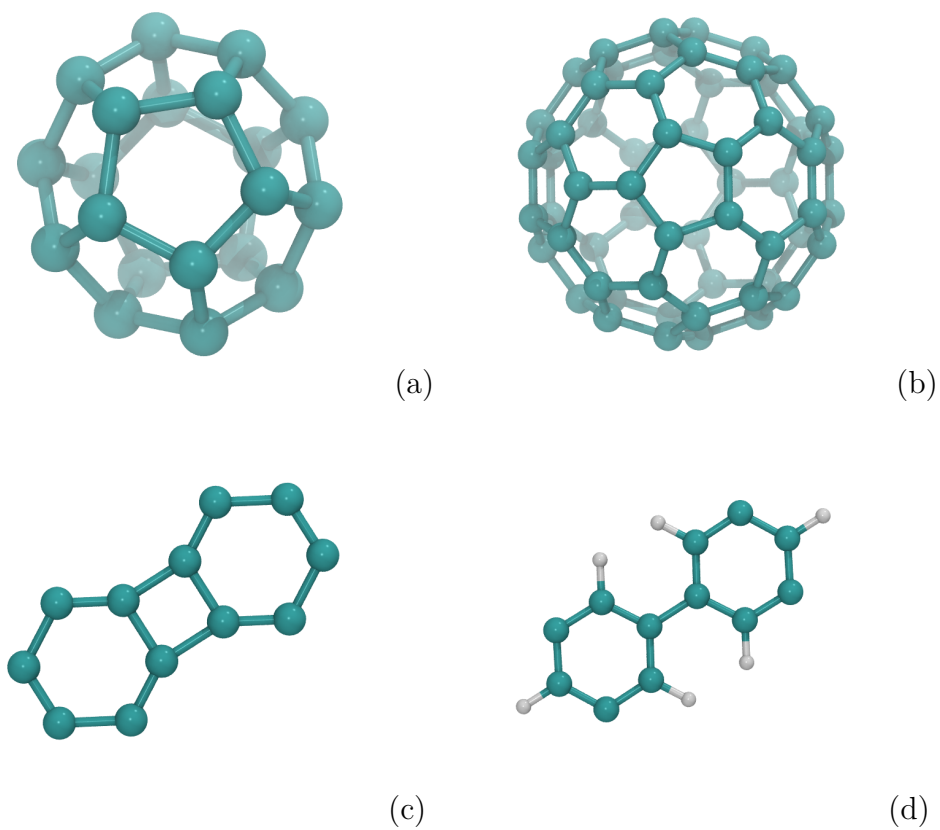


Figura 1 – Fullerenos (a)C₂₀ e (b)C₆₀ que serão usados como arquiteturas bases para a construção de fullerenos porosos; unidades de repetição de (c) grafenileno (BPC) e (d) grafeno poroso (PG).

2 Metodologia

Neste capítulo será descrita em detalhes a Teoria do Funcional de Densidade, que é a base do método utilizado neste trabalho, e em seguida a própria aproximação DFTB.

2.1 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

2.1.1 O básico de mecânica quântica

Voltaremos um pouco no conteúdo básico de mecânica quântica para explicar a Teoria Funcional de Densidade (DFT). Em mecânica clássica o que nos permite observar o comportamento de um sistema físico, encontrando grandezas físicas derivadas das posições das partículas no espaço e no tempo, são as soluções das equações de Newton. Já em escala atômica é possível obter informações do sistema apenas de forma probabilística resolvendo a Equação de Schrödinger (ES) para a função de onda Ψ . A ES pode ser escrita como:

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

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano definido por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

sendo que \hat{V} é escrito como

$$\hat{V} = V = V(r, t) \quad (2.3)$$

e o operador referente a energia cinética do sistema pode ser escrito como

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (2.4)$$

Assim, é possível então reescrever o operador hamiltoniano do sistema substituindo a Eq. 2.3 e a Eq. 2.4 na Eq. 2.2

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t). \quad (2.5)$$

Podemos utilizar da separação de variáveis para resolver a ES exposta na Eq. 2.1. Neste sentido, conseguiremos uma solução para a equação caso o potencial não seja explicitamente dependente da variável temporal, ou seja, que possa ser escrita como $V(r)$.

Por meio da solução dada por:

$$\Psi(r, t) = \psi(r) e^{-\frac{iE}{\hbar} t} \quad (2.6)$$

a equação de Schrödinger independente do tempo é então escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r). \quad (2.7)$$

De forma mais simplificada:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r). \quad (2.8)$$

Se considerarmos um sistema com N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano torna-se muito complexo, pois considera a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons, a interação entre núcleos-núcleos e a interação entre elétrons e núcleos:

$$\begin{aligned} & \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} - \right. \\ & \left. - \sum_{i,A} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \right] \psi(r) = E\psi(r). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Para simplificar o problema, é possível utilizar algumas aproximações, como a aproximação de Born-Oppenheimer (BO). Nesta aproximação é considerado o fato de que o núcleo possui uma massa bem maior que a massa dos elétrons individualmente, o que torna possível separar a dinâmica envolvendo os núcleos e os elétrons, ou seja, desacoplar a função de onda original. Dessa forma, consideramos o movimento dos elétrons e os núcleos estáticos. O hamiltoniano considerando um conjunto de N elétrons e M núcleos, com a aproximação BO, torna-se:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,A} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{|r_i - R_A|}. \quad (2.10)$$

Na Eq. 2.10 o primeiro termo refere-se à energia cinética dos elétrons, o segundo é referente à interação elétron-elétron e o terceiro é a interação elétron-núcleo. Vale ressaltar que neste caso o termo $\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}$ é uma constante, já que os núcleos do sistema são considerados estáticos a distância entre eles é facilmente determinada. Logo, o termo de energia que compõe a equação de Schrödinger é efetivamente a energia total menos uma constante:

$$E = E_{total} - \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}.$$

Fazendo uma simplificação na Eq. 2.10, onde é sabido que $1\text{Ha} = 27,2114\text{eV} = 4,3597 \cdot 10^{-18}\text{J}$, $1\text{bohr} = 0,529177\text{Å} = 0,529177 \cdot 10^{-10}\text{m}$, $1\text{u.a.} = 9,10938291 \cdot 10^{-31}\text{kg}$, é possível reescrever o hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right]. \quad (2.11)$$

Então a Eq. 2.9 fica:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \psi(r) = E\psi(r), \quad (2.12)$$

onde $\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|r_i - R_A|}$ pode ser chamado de potencial externo $V_{ext}(r)$, que é o potencial que os elétrons sentem devido aos núcleos. Substituindo:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (2.13)$$

Logo, é possível entender que o termo entre colchetes refere-se a um hamiltoniano de muitos elétrons, e por consequência Eq. 2.13 refere-se somente aos elétrons. Caso o sistema fosse referente a um único elétron, o terceiro termo sumiria (visto que o mesmo é devido a interação elétron-elétron), sobrando apenas o potencial externo e a energia cinética da partícula, o que condiz com o exposto no começo desta análise. Um fato interessante de ser observado é que na Eq. 2.13 a única coisa que diferencia um sistema do outro é a configuração do sistema, ou seja, neste caso, o potencial externo devido aos núcleos.

Um dos observáveis possíveis de ser determinado resolvendo a ES é a densidade de partícula escrita como:

$$n(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_n \Psi^*(r, r_2, \dots, r_n) \Psi(r, r_2, \dots, r_n), \quad (2.14)$$

$$\int n(r) d^3r = N. \quad (2.15)$$

Como citado anteriormente neste texto, para a resolução da Equação de Schrödinger, a função de onda contém toda a informação necessária para a determinação do estado de um sistema. Porém são poucos os sistemas que possuem uma solução analítica. É muito complexo resolver e armazenar a resolução da função de onda. Alguns métodos, como é o caso dos métodos Hartree-Fock (FOCK, 1930) ou Quantum Monte Carlo (FOULKES et al., 2001), simplificam a função função de onda e trabalham com sua aproximação. Foi proposta por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi em 1927 uma aproximação baseada na densidade eletrônica, onde era possível calcular a energia de um sistema através da densidade, mas na descrição de sistemas reais esta aproximação não é tão eficiente. Este modelo ficou conhecido como Modelo de Thomas-Fermi e é um dos precursores da DFT.

Para entrar no formalismo da Teoria do Funcional de Densidade, é preciso inicialmente apresentar alguns conceitos como o de *funcional*.

2.1.2 O que é um funcional?

O conceito de funcional não é um conceito novo. Mas para entrarmos propriamente na Teoria do Funcional de Densidade é fundamental que este conceito seja bem firmado. Quando falamos de função, sabemos que esta pode ser definida como a relação de um conjunto com outro conjunto onde é inserido um número e é obtido como resultado um número. Um funcional segue o mesmo princípio, mas é como uma "função de uma função" onde é dada como entrada uma função para se obter como resultado um número (GIUSTINO, 2014, p. 36-37).

Um funcional pode, por exemplo ser a integral de uma dada função. E existem alguns tipos de funcionais: funcionais locais construídos a partir de uma função $g(x)$ ou funcional não local de duas funções. Temos ainda um importante em nosso caso é a energia total, que é uma função da função de onda de muitos corpos.

$$F[f] = \int dx g(f(x)), \quad (2.16)$$

$$F[f_1, f_2] = \int dx dx' W(x, x') f_1(x) f_2(x'), \quad (2.17)$$

$$E = F[\Psi] = \int dr_1 dr_2 \dots dr_n \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n) \hat{H} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (2.18)$$

Uma parte importante de entender os funcionais é saber como manipula-los. Para tal é importante entender as derivadas funcionais. Consideramos então uma pequena variação na função, nos perguntando quando o valor do funcional muda quando consideramos pequena variações no epsilon:

$$f(x) + \epsilon \eta(x),$$

$$\frac{\partial F[f]}{\partial f}.$$

Analogamente, este é o princípio do conceito de derivada:

$$f'(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(x + \epsilon) - f(x)}{\epsilon}.$$

Logo, para um funcional o mesmo deve ser considerado, uma variação na função, que discrimina o funcional num dado ponto e o funcional num ponto infinitesimalmente variado

$$F[f(x) + \epsilon \eta(x)].$$

Se expandirmos o funcional em série de Taylor, temos a integral de algo vezes $\eta(x)$, este algo é a derivada do funcional,

$$F[f(x) + \epsilon \eta(x)] = F[f] + \frac{dF[f(x) + \epsilon \eta(x)]}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \epsilon + \dots, \quad (2.19)$$

$$\frac{dF[f(x) + \epsilon\eta(x)]}{d\epsilon}\Big|_{\epsilon=0} = \int dx \left[\frac{\partial F[f]}{\partial f} \right] \eta(x), \quad (2.20)$$

o termo entre colchetes $\left[\frac{\partial F[f]}{\partial f} \right]$ é a derivada primeira do funcional, e assim subsequencialmente.

2.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) (HOHENBERG; KOHN, 1964) são a essência da DFT. Estes teoremas demonstram que a princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda, e que com a densidade eletrônica no estado fundamental é possível determinar com precisão a energia deste mesmo estado. Nesta sessão descreveremos esses teoremas.

2.1.3.1 Teorema 1

O primeiro teorema estabelece que a densidade eletrônica do estado fundamental $n(r)$ determina de forma unívoca o potencial externo $V_{ext}(r)$, desconsiderando os casos de estados fundamentais degenerados. Desta maneira, se o potencial é determinado pela densidade, então pode-se dizer que a função de onda também é; ou seja todos os observáveis podem ser determinados pela densidade. Este teorema garante que a energia é um funcional da densidade (GIUSTINO, 2014, p. 38-39).

Para que seja provado então o teorema, define-se novamente o hamiltoniano como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad (2.21)$$

onde

$$\begin{aligned} \hat{T} &= - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2}, \\ \hat{V} &= \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i), \\ \hat{U} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}. \end{aligned}$$

Sendo \hat{U} o operador interação elétron-elétron. De forma simplificada, temos o hamiltoniano escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}. \quad (2.22)$$

Por definição também é de conhecimento que a energia pode ser escrita como:

$$E = \int dr_1 \dots dr_N \psi^* (r_1, \dots, r_N) \hat{H} \psi (r_1, \dots, r_N) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.23)$$

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.24)$$

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (2.25)$$

o que nos leva também

$$E = \langle \psi | \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (2.26)$$

O que implica em dizer que, de forma geral, a energia para qualquer sistema quântico pode ser escrita como:

$$E = \int dr n(r) V_{ext}(r) + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (2.27)$$

Neste caso assumiremos que ψ é a função de onda do estado fundamental do potencial externo V_{ext} com energia E e densidade n . Agora pensaremos na seguinte suposição: tendo um sistema que possui um dado potencial externo V_{ext} , se alterarmos as posições dos átomos/partículas, o potencial, que está ligado à configuração do sistema, também será alterado. Supondo então que este seja o caso, teremos um novo potencial externo $V'_{ext} \neq V_{ext}$. Seguindo, o hamiltoniano será \hat{H}' e a energia E' . Neste caso E' para este sistema nesta dada configuração poderia ser escrita como:

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle. \quad (2.28)$$

A energia no estado fundamental tende a ser a mínima energia possível, o que garante que a seguinte expressão:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (2.29)$$

e também

$$\langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle > E, \quad (2.30)$$

que pode também ser reescrito como

$$\int dr n(r) V'_{ext}(r) + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle > E. \quad (2.31)$$

Se fizermos então a diferença entre a energia do estado fundamental e E' teremos:

$$E - E' > \int dr n(r) [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)]. \quad (2.32)$$

E o argumento pode ser repetido,

$$E' - E > \int dr n(r) [V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)]. \quad (2.33)$$

Se subtrairmos a inequação 2.32 da inequação 2.33, teremos como resultado

$$0 > 0. \quad (2.34)$$

Ou seja, chegamos a um absurdo matemático (GIUSTINO, 2014, p. 38-39). E isto garante que a premissa de que dois potenciais distintos $V_{ext} \neq V'_{ext}$ levam à mesma densidade eletrônica do estado fundamental $n(r)$ é falsa. Ou seja, tendo potenciais distintos as densidades eletrônicas serão necessariamente diferentes. E esta é a prova do teorema que diz que a densidade eletrônica do estado fundamental $n(r)$ determina de forma unívoca o potencial externo $V_{ext}(r)$. Esta prova é válida para um estado quântico fundamental não degenerado e assumido que a energia do estado fundamental é a mais baixa possível.

Então chegamos a uma consequência: a energia do estado fundamental E para muitos elétrons é um funcional da densidade de partículas.

$$E = F[n(r)]. \quad (2.35)$$

2.1.3.2 Teorema 2

O segundo teorema diz que a densidade de elétrons que minimiza a energia do estado fundamental é a verdadeira densidade de elétrons do estado fundamental. Ou seja, $E[n]$ é um funcional de n , onde a densidade do estado fundamental entrega o valor mínimo de energia.

$$E[n(r)] > E_0[n_0(r)]. \quad (2.36)$$

Para provarmos, lembremos que a energia pode ser escrita em função do potencial externo de forma que:

$$E = \int dr n(r) V_{ext}(r) + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (2.37)$$

Esta mesma equação pode também ser escrita como:

$$E[n] = \int dr n(r) V_{ext}(r) + F[n], \quad (2.38)$$

onde $F[n]$ é o funcional universal, válido pra todo sistema coulombiano (pois depende do termo de repulsão coulombiana e da energia cinética dos elétrons) e o termo constituído pelo potencial externo depende das especificidades do sistema estudado.

Analogamente podemos sugerir que:

$$E[n_0] = \int dr n_0(r) V_{ext}(r) + F[n_0]. \quad (2.39)$$

Podemos admitir que para uma dada densidade do estado fundamental n_0 a energia será minimizada, tal que

$$E[n_0] < E[n]. \quad (2.40)$$

O que significa dizer que se a densidade eletrônica provém de uma função de onda que não a função de onda do estado fundamental, ela não será a densidade do estado fundamental, nos levando também ao fato de que a energia $E[n]$ será maior que a energia do estado fundamental. Isto nos garante que a energia será mínima quando a densidade tomada for a densidade do estado fundamental. Podemos dizer que não sabemos a expressão que caracteriza o funcional F , a não ser que este sistema só contenha um elétron. Podemos agora pensar em até onde é possível chegar sem conhecer o funcional.

2.1.4 Equações de Kohn-Sham

Primeiro vamos relembrar como escrevemos o termo generalizado da energia total e como este pode ser reescrito para os objetivos que iremos traçar. Se E é um funcional da densidade eletrônica, temos:

$$E = F[n]. \quad (2.41)$$

Sendo que a energia total pode ser escrita em termos de:

$$E[n] = \int dr n(r) V_{ext}(r) + \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[n] \rangle, \quad (2.42)$$

onde $\langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[n] \rangle$ é igual ao funcional universal $F[n]$, logo

$$E[n] = F[n] + \int dr n(r) V_{ext}(r). \quad (2.43)$$

Podemos, a partir disso, realizar uma manipulação matemática. Para tal, adicionaremos e subtrairemos os termos de energia cinéticas de um sistema de partículas independentes e o termo de interação elétron-elétron, os dois advindos da aproximação de Hartree. Teremos:

$$E[n] = F[n] + \int dr n(r) V_{ext}(r) + T_s[n] - T_s[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} - \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}, \quad (2.44)$$

onde $T_s[n] = \sum_i \int dr \phi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \phi(r)$.

(vemos que ainda a Eq. 2.44 é mesma expressão geral, a menos de algumas manipulações que não alteram seu valor)

Podemos reordenar a equação, tal que:

$$E[n] = T_s[n] + \int dr n(r) V_{ext}(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + F[n] - T_s[n] - \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad (2.45)$$

Os três primeiros termos representam a energia total de Hartree e o segundo é o "resto". Este "resto" é chamado de termo de troca e energia de correlação, e contém todos os termos de interação entre elétrons. Pra melhor visualização:

$$E[n] = E^H[n] + E_{xc}[n],$$

$$E^H[n] = T_s[n] + \int dr n(r) V_{ext}(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|},$$

$$E_{xc}[n] = F[n] - T_s[n] - \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}.$$

Então:

$$E[n] = T_s[n] + \int dr n(r) V_{ext}(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[n]. \quad (2.46)$$

A ideia básica de Walter Kohn e Lu Sham (KOHN; SHAM, 1965) para a resolução do problema de muitos corpos, publicada em 1965, é a de estabelecer que uma dada densidade eletrônica de um sistema não interagente é igual à densidade eletrônica de um sistema interagente. Ou seja: podemos utilizar aqui a ideia de sistema auxiliar não interagente que possui a mesma densidade de partículas do nosso sistema real interagente. Essa aproximação facilita e possibilita os cálculos de todo o formalismo visto até agora, além de ser uma boa aproximação. Um sistema auxiliar, neste caso, teria as seguintes características:

Cada expressão para cada partícula tem a contribuição de um termo cinético e um termo potencial. Esse potencial, como não há interação, será aqui chamado de potencial efetivo V_{ef} , e atua sobre todos os elétrons da mesma maneira:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(r) \right] \psi_i(r) = \lambda_i \psi_i(r). \quad (2.47)$$

Obviamente não há o termo de interação elétron-elétron neste sistema.

A densidade é facilmente escrita como:

$$n(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.48)$$

E pelo teorema de HK, sabe-se que:

$$n(r) \leftrightarrow V_{ef}(r). \quad (2.49)$$

Então o termo que determina, de forma generalizada, a energia total (enquanto funcional da densidade) pode ser escrito como:

$$E_s[n] = T_s[n] + \int dr n(r) V_{ef}(r). \quad (2.50)$$

Surtem perguntas quando é feita a proposta desse sistema auxiliar. Primeira: como são as equações dos elétrons não interagentes? E em especial, qual é este potencial externo expresso na Eq. 2.47?

Para responder a esta pergunta é possível usar o teorema variacional para explorar o funcional da energia. Quais são as funções de onda que minimizam a função?

$$\frac{\partial[E[n]]}{\partial\psi_i} = 0 \quad (2.51)$$

Para tal, podemos adicionar uma restrição: queremos que as funções de onda descrevam a normalização dos elétrons não interagentes. Ou seja, um vínculo para manter o número de elétrons constantes.

$$\int dr\psi_i^*(r)\psi_i(r) = 1. \quad (2.52)$$

A melhor tática para minimizar com restrições, é utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange. Logo:

$$\frac{\partial[E[n] - \lambda_i(\int dr\psi_i^*(r)\psi_i(r) - 1)]}{\partial\psi_i^*} = 0. \quad (2.53)$$

Colocando o termo completo da energia total:

$$\frac{\partial[T_s[n] + \int drn(r)V_{ext}(r) + \frac{1}{2} \int drdr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n] - \lambda_i(\int dr\psi_i^*(r)\psi_i(r) - 1)]}{\partial\psi_i^*} = 0. \quad (2.54)$$

Realizando a derivada:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \right] \psi_i(r) = \lambda_i \psi_i(r), \quad (2.55)$$

onde $\int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}$ é o potencial de Hartree $V_H([n], r)$, e $\frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)}$ é o chamado potencial de correlação e troca $V_{xc}([n], r)$. Podemos reescrever por completeza:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r) + V_H([n], r) + V_{xc}([n], r) \right] \psi_i(r) = \lambda_i \psi_i(r). \quad (2.56)$$

Essas são as equações de Kohn-Sham! E estas são as respostas para a pergunta que surgiu acima. São estas as equações, de um sistema não interagente, que respondem à um sistema real interagente com mesma densidade de partículas. Nestas equações, os elétrons não interagentes sentem a o potencial efetivo V_{ef} que é dado pela soma dos três potenciais descritos acima. Podemos escrever que:

$$V_{ef} = V_{ext}(r) + V_H([n], r) + V_{xc}([n], r). \quad (2.57)$$

Este potencial efetivo também pode ser chamado de potencial de Kohn-Sham!

2.2 Teoria do Funcional da Densidade *Tight-binding* - DFTB

Tendo em vista a descrição anterior feita sobre a DFT, conseguimos agora descrever sua aproximação DFTB. A ideia principal por trás deste método é descrever os autoestados hamiltonianos com um conjunto de base atômica que seja a mais simples possível e substituir o hamiltoniano por uma matriz hamiltoniana parametrizada cujos elementos dependem apenas das distâncias internucleares (isso requer que as integrais de mais de dois centros sejam negligenciadas) e simetrias orbitais. Os conceitos abordados nesta seção podem ser encontrados em (KOSKINEN; MÄKINEN, 2009).

Para falarmos da DFTB vamos inicialmente definir alguns parâmetros para facilitar a leitura e comunicação na revisão desta metodologia. Adotaremos nas equações $\hbar^2 = 4\pi\epsilon_0 = e = 1$, onde teremos o raio de Bohr como unidade de comprimento ($a_B = 0,5292\text{Å}$) e Hartree como a unidade de energia ($Ha = 27,2114eV$). Adotamos a unidade de massa atômica como a unidade de massa ($u = 1,6605 \times 10^{-27}Kg$), a unidade tempo será dada em $1,0327fs$. Algumas constantes que serão fundamentais são: $\hbar = \sqrt{m_e/u} = 0,0234$, $k_B = 3,1668 \times 10^{-6}$ e $\epsilon_0 = 1/4\pi$. Os autoestados serão denotados por ψ_a , estados de base pseudo-atômico por ϕ_u , os índices dos átomos serão descritos por I e J , μ e ν são índices para estados de base. R representa a posição do núcleo e o vetor unitário é descrito por $\hat{R} = R/|R|$.

Tendo como base o que foi introduzido na Seção 2.1, sabemos como escrever então a energia total de Kohn-Sham, a partir da Eq. 2.56:

$$E[n] = T_s + E_{ext} + E_H + E_{xc} + E_{II}, \quad (2.58)$$

onde T_s é o termo da energia cinética não interagente, E_{ext} é a energia devido a interação externa (potencial externo), E_H é a energia de Hartree, E_{xc} é a energia de correlação e troca, e E_{II} é o termo que corresponde à interação núcleo-núcleo. Mais explicitamente temos:

$$E[n] = \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') d^3r'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \right| \psi_a \right\rangle + E_{xc}[n] + E_{II}. \quad (2.59)$$

O termo f_a refere-se a ocupação de uma partícula num dado estado quântico ψ_a com energia ϵ_a , obtido da função de Fermi multiplicada por um fator 2

$$f_a = f(\epsilon_a) = 2 \cdot \left[\frac{1}{e^{(\epsilon_a - \mu)/k_B T} + 1} \right]. \quad (2.60)$$

Escolhe-se um dado potencial químico μ tal que $\sum_a f_a$ recupere o número de elétrons.

Conhecendo o potencial de Hartree, e por uma questão de simplificação, usaremos a notação $\int d^3r \rightarrow \int$, $\int d^3r' \rightarrow \int'$, $n(\mathbf{r}) \rightarrow n$ para reescrever a equação 2.59 como:

$$E[n] = \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right) \right| \psi_a \right\rangle + \frac{1}{2} \iint' \frac{nn'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] + E_{II}. \quad (2.61)$$

Começamos a realizar, a partir daqui, as aproximações. Suponhamos que a que o sistema possui uma densidade de carga n_0 , de maneira tal que os átomos estejam livres e neutros. Contudo, n_0 não minimiza o funcional de energia, então a expansão em segunda ordem é aplicada em torno de uma dada flutuação da densidade eletrônica. Assim, $n_{\text{min}}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_0(\mathbf{r})$ é a densidade que minimiza $E[n]$ (expansão sugerida por Foulkes e Haydock (FOULKES; HAYDOCK, 1989)).

Aplicando, teremos:

$$\begin{aligned} E[\delta n] \approx \sum_a \langle \psi_a | & -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_H[n_0] + V_{xc}[n_0] | \psi_a \rangle \\ & \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' \\ & - \frac{1}{2} \int V_H[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{xc}[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.62)$$

A primeira linha da Eq. 2.62 refere-se a energia de estrutura de banda E_{BS}

$$\begin{aligned} E_{BS} &= \sum_a \langle \psi_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_H[n_0] + V_{xc}[n_0] | \psi_a \rangle \\ E_{BS} &= \sum_a \langle \psi_a | H^0[n_0] | \psi_a \rangle, \end{aligned} \quad (2.63)$$

onde H^0 é o hamiltoniano de referência, que depende apenas da densidade eletrônica inicial do sistemas n_0 .

A segunda linha é devido as flutuações de carga

$$E_{\text{coul}}[\delta n] = \frac{1}{2} \iint' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n'. \quad (2.64)$$

A terceira linha é o que chamamos de energia repulsiva

$$E_{\text{rep}} = -\frac{1}{2} \int V_H[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{xc}[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}). \quad (2.65)$$

Em resumo, a energia pode ser escrita como

$$E[\delta n] = E_{BS}[\delta n] + E_{\text{coul}}[\delta n] + E_{\text{rep}}. \quad (2.66)$$

Daremos agora um pouco de atenção aos termos de repulsão E_{rep} e flutuações de carga E_{coul} .

2.2.1 Termo de repulsão

O termo que contribui para a energia total expresso pela Eq. 2.65 é a interação repulsiva, ou seja a interação íon-íon. Porém, conseguimos também observar dentro da expressão um termo referente à correlação e troca, o que o torna um objeto complicado. Logo, o que faremos é realizar uma aproximação para este termo de repulsão, o qual dependerá de uma função mais simples de ser resolvida, assim como é feito na Teoria do Funcional de Densidade.

Podemos fazer isso aproximando o termo de Hartree para uma soma de termos sobre pares onde a única dependência é a distância entre esses pares

$$E_{\text{rep}} = \sum_{I < J} V_{\text{rep}}^{IJ}(R_{IJ}). \quad (2.67)$$

Cada par definido IJ têm uma função repulsiva V_{rep}^{IJ} correspondente que depende do número atômico e distância dos pares. Este potencial V_{rep} é encontrado a partir de cálculos teóricos.

2.2.2 Termo de flutuação de carga

Vamos voltar um pouco os conceitos básicos de física atômica. Geralmente, podemos escrever a energia do átomo em função da quantidade de elétrons. Estabeleceremos então uma aproximação em torno da flutuação de carga Δq onde é realizada uma expansão em Série de Taylor truncada em segunda ordem:

$$\begin{aligned} E(\Delta q) &\approx E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial \Delta q} \right) \Delta q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \Delta q^2} \right) \Delta q^2 \\ &= E_0 + \chi \Delta q + \frac{1}{2} U \Delta q^2. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Temos que a inclinação de $E(\Delta q)$ em $\Delta q = 0$ é igual a eletronegatividade (positiva). Neste caso, é considerada a seguinte aproximação:

$$\chi \approx (IE + EA)/2, \quad (2.69)$$

sendo IE a energia de ionização e EA a afinidade eletrônica.

A segunda derivada de $E(\Delta q)$ é dada pelo U de Hubbard, definido como

$$U \approx IE - EA. \quad (2.70)$$

Voltemos agora para a rota principal do desenvolvimento desta metodologia. Tentaremos fazer a conexão entre a flutuação de densidade de carga e a flutuação de densidade eletrônica. Resgatando a Eq. 2.64 podemos perceber que a energia definida nesta equação

vem das interações de Coulomb e das interações de correlação e troca, e envolve integrais duplas em todo o espaço. Podemos imaginar então o espaço V dividido em espaços V_I , sendo I um índice genérico para cada átomo. Teremos assim:

$$\sum_I V_I = V \quad \text{e} \quad \int_r = \sum_I \int_{V_I}. \quad (2.71)$$

Como exemplo, o volume, que tem neste caso um caráter qualitativo que pode ser aplicado em diversos casos, pode ser usado para determinar uma dada população extra de átomos. Podemos então determinar esta flutuação de carga:

$$\Delta q_I \approx \int_{V_I} \delta n(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (2.72)$$

o índice mostra que esta flutuação é dada na quantidade de carga do átomo I .

Usando 2.72 podemos decompor a densidade eletrônica δn em contribuições atômicas. Temos então:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_I \Delta q_I \delta n_I(\mathbf{r}). \quad (2.73)$$

Tendo cada δn normalizado, isto implica diretamente em $\int_{V_I} \delta n(\mathbf{r}) d^3 r = 1$. Utilizando a Eq. 2.72 e a Eq. 2.73, podemos reescrever a contribuição da Eq. 2.64 com os termos $I = J$ como:

$$E_{coul}^{I=J} = \frac{1}{2} \Delta q_I^2 \int_{V_I} \int_{V_I}' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n_I \delta n_I'. \quad (2.74)$$

Vemos que a expressão acima depende do termo quadrático Δq_I , e comparando isto com as expressões da Eq. 2.68, reescrevemos de tal maneira que:

$$E_{coul}^{I=J} = \frac{1}{2} U_I \Delta q_I. \quad (2.75)$$

Quando $I \neq J$ temos apenas as contribuições da interação eletromagnética visto que as interações de correlação e troca xc são retiradas do problema dado que $\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \propto \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Então:

$$E_{coul}^{I \neq J} = \frac{1}{2} \Delta q_I \Delta q_J \int_{r_1} \int_{r_j}' \frac{\delta n_I \delta n_J'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.76)$$

Na Eq. 2.76 é desconhecido o que são as funções $\delta n_I(\mathbf{r})$, então faremos uma aproximação. Assumindo uma simetria esférica, escolhemos uma função do tipo Gaussiana, tal que:

$$\delta n_I(r) = \frac{1}{(2\pi\sigma_I^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_I^2}\right), \quad (2.77)$$

onde

$$\sigma_I = \frac{\text{FWHM}_I}{\sqrt{8 \ln 2}}. \quad (2.78)$$

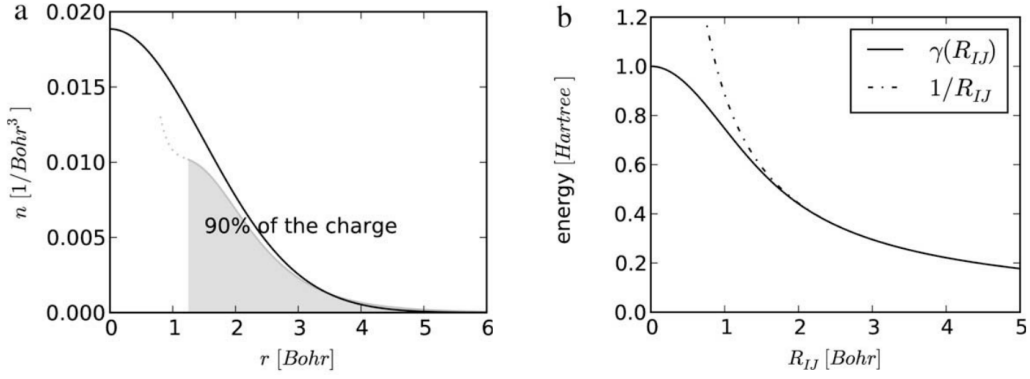


Figura 2 – (a) A distribuição no gráfico mostra a variação da densidade eletrônica de um átomo de carbono durante o carregamento (parte sombreada). O plot desta densidade é comparada a curva descrita pela Eq. 2.77, onde $\text{FWHM}_I = 1.329/U$ (onde U é dada pela Eq. 2.70). A mudança de densidade perto do núcleo é irregular, mas a mudança é suave em até 90%. (b) O segundo gráfico representa a interação de duas distribuições de carga gaussiana esféricas e simétricas. Como as distribuições são idênticas, teríamos então $\text{FWHM}_I = \text{FWHM}_J = 1.329/U$, onde $U = 1$. Quando $R_{IJ} \gg \text{FWHM}_I$ as interações serão do tipo coulombiana, e a aproximando-se de U teremos $R_{IJ} \rightarrow 0$. Fonte: figura adaptada de (KOSKINEN; MÄKINEN, 2009).

Sendo FWHM_I a metade da largura máxima da curva gaussiana. Esta curva, como representado na Figura 2 (a), foi escolhida para um átomo de carbono.

Logo, a energia de Coulomb da distribuição de carga ilustrada na Figura 2 (b), onde $R_{IJ} \gg \text{FWHM}_I$ o que leva a curva $1/R$, pode ser calculada como:

$$\int_V \int_V' \frac{\delta n_I \delta n'_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\text{erf}(C_{IJ} R_{IJ})}{R_{IJ}} \equiv \gamma_{IJ}(R_{IJ}), \quad (2.79)$$

onde

$$C_{IJ} = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\text{FWHM}_I^2 + \text{FWHM}_J^2}}. \quad (2.80)$$

Quando $R \rightarrow 0$ isto implica que a função $\gamma \rightarrow C \cdot 2/\sqrt{\pi}C$. Temos:

$$\gamma_{II}(R_{II} = 0) = \sqrt{\frac{8 \ln 2}{\pi}} \frac{1}{\text{FWHM}_I}, \quad (2.81)$$

esta é a energia local de Coulomb. De maneira que podemos aproximar

$$\text{FWHM}_I = \sqrt{\frac{8 \ln 2}{\pi}} \frac{1}{U_I} = \frac{1.329}{U_I}. \quad (2.82)$$

Podemos concluir então que a expressão final do termo de flutuação de carga após fazer uma correlação entre as densidades, é:

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J, \quad (2.83)$$

sendo

$$\gamma_{IJ}(R_{IJ}) = \begin{cases} U_I, & I = J \\ \frac{\text{erf}(C_{IJ}R_{IJ})}{R_{IJ}}, & I \neq J \end{cases}. \quad (2.84)$$

2.2.3 Formalismo *Tight Binding* (TB)

Será apresentada agora a descrição *Tight Binding* (TB) propriamente dita. No caso desta descrição, trabalharemos, como já deduzido anteriormente, apenas com os elétrons da camada de valência. Esses elétrons são mais relevantes pois são esses que participam das interações que ocorrem no material, e a energia de repulsão é suficiente para explicar todos os efeitos do elétron central. Neste sentido, este formalismo utiliza de elétrons fortemente ligados ao núcleo do átomo, usando de uma base mínima (falar que existe uma base mínima é dizer que existe apenas uma função radial para cada estado do momento angular: um para estados s, três para estados p, cinco para estados d, etc.) . Os auto-estados podem ser descritos como:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^a \varphi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (2.85)$$

Com esta expansão a energia de banda fica

$$E_{BS} = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a H_{\mu\nu}^0, \quad (2.86)$$

onde

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | H^0 | \varphi_{\nu} \rangle. \quad (2.87)$$

Os principais parâmetros do método DFTB são os elementos de matrizes de $H_{\mu\nu}^0$, o que significa dizer que em *Tight Binding* os elementos de matrizes de $H_{\mu\nu}^0$ são valores numéricos.

Conseguimos determinar a quantidade de portadores de carga (número de elétrons) no átomo I a partir de:

$$q_I = \sum_a f_a \int_{V_I} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 d^3r = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a \int_{V_I} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.88)$$

Caso μ e ν não pertençam a I o resultado da integral mostrada em 2.88 se aproxima de zero; caso os dois pertençam a integral terá resultado $\delta_{\mu\nu}$; e por último, caso μ pertença ao átomo I e ν ao átomo J , teremos por resultado:

$$\int_{V_I} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2} \int_V \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} S_{\mu\nu}, \quad (2.89)$$

onde $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle$ é a matriz de superposição dos átomos. A Figura 3 sugere essa sobreposição.

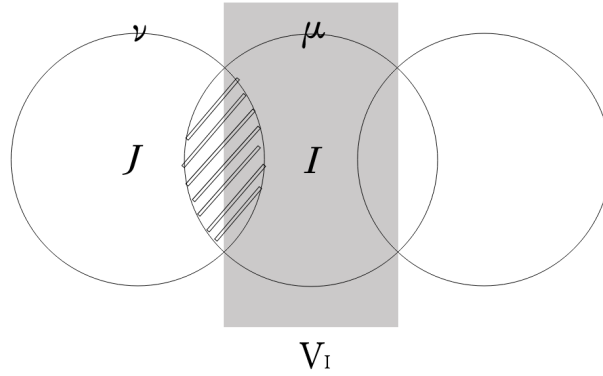


Figura 3 – Integração dos orbitais locais de dois átomos I e J . Os círculos representam os orbitais atômicos μ e ν , a área sombreada representa o volume V_I do átomo I e a área hachurada representa a sobreposição dos orbitais. Fonte: figura adaptada de (KOSKINEN; MÄKINEN, 2009).

A quantidade de carga no átomo I pode ser então escrita como:

$$q_I = \sum_a f_a \sum_{\mu \in I} \sum_v \frac{1}{2} (c_\mu^{a*} c_v^* + \text{c.c.}) S_{\mu v}, \quad (2.90)$$

onde c.c. representa o complexo conjugado. Usando a abordagem de Mulliken, temos conhecimento de que a flutuação de carga pode ser escrita como a diferença do número de elétrons no orbital e o número de elétrons do átomo neutro, ou seja $\Delta q = q_I - q_I^0$.

A expressão final da energia pode ser escrita como:

$$E = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_\mu^{a*} c_\nu^a H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J + \sum_{I < J} V_{\text{rep}}^{IJ}(R_{IJ}). \quad (2.91)$$

3 Resultados e Discussões

Neste capítulo falaremos um pouco sobre os resultados obtidos através de nossos estudos. Alguns conteúdos abordados serão a otimização de sistemas, a energia de coesão das estruturas e dos sistemas encapsulados, a adsorção pelas estruturas porosas e a estimativa da barreira potencial de encapsulamento de átomos e moléculas. Além disso, será apresentado um estudo das propriedades eletrônicas dos fulerenos porosos pela análise dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas.

3.1 Otimizações Geométricas

Inicialmente realizamos a otimização geométrica de pequenas moléculas para que fosse possível verificar o método e parâmetros utilizados com os dados disponíveis na literatura conhecida. Posteriormente foi realizada também a otimização de fulerenos comuns C_n e fulerenos porosos BPCC n e PGC n . Para tal utilizamos o software DFTB+, licenciado sob a GNU *Lesser General Public License*, para implementação da aproximação DFTB, que é, como já introduzido anteriormente, um pacote versátil para simulações computacionais de abordagem quântica.

Para estes cálculos precisamos definir a geometria do sistema estudo em arquivo texto, de formato definido pelos criadores do *software*, que será importado pelo arquivo de entrada do código DFTB+. Este arquivo *input* tem que estar em formato *.hsd* (do inglês *Human-friendly Structured Data*), e nele está presente todas as informações de otimização daquele sistema. A exemplo de algumas ferramentas que podem ser definidas (neste caso, imprescindíveis para a otimização geométrica) estão: a geometria que será calculada; o *Driver* que diz como o sistema será modificado durante os cálculos; o *Hamiltonian* a ser usado, onde definimos se ocorrerá os cálculos de cargas autoconscientes, os arquivos de Slater-Koster que serão usados e o momento angular máximo para cada átomos do sistema.

É de importância evidenciar que para as otimizações aqui realizadas o método utilizado no *Driver* foi o do Gradiente Conjugado (GC). Este método busca uma direção que minimize a função (sendo esta a energia) em uma quantidade de N passos finitos (MARTIN, 2020, p. 545-546). Para tal, determinamos uma condição de convergência adotando uma diferença de força máxima de 1×10^{-4} . E para a convergência das iterações SCC (cargas auto-consistentes) foi adotada uma tolerância máxima de 1×10^{-5} .

A primeira otimização foi realizada com a molécula de água H₂O, esta serviu como uma introdução ao método DFTB e software DFTB+. O conjunto de parâmetros utilizado foi o MIO (ELSTNER et al., 1998), calculado para os elementos H-C-N-O-S-P. Os dados

utilizados para a comparação de resultados foram retirados dos estudos disponíveis em (SALEH; HOFER, 2019). Os valores são idênticos aos valores comparados, com exceção do, já esperado, valor da energia total da molécula.

Tabela 1 – Propriedades estruturais da molécula de H₂O isolada, obtida via minimização de energia através do método SCC-DFTB usando a parametrização MIO: r_{H_1-O} e r_{H_2-O} correspondem às distâncias em Å do oxigênio para o primeiro e segundo hidrogênio, respectivamente. O ângulo formado pela molécula α_{HOH} é apresentado na terceira linha, seguido do valor de Energia Total do sistema. Entre parênteses estão representados os valores encontrados em (SALEH; HOFER, 2019).

r_{H_1-O}	0,9672 Å	(0,9672 Å)
r_{H_2-O}	0,9672 Å	(0,9672 Å)
α_{HOH}	107,19 deg	(107,19 deg)
Energia total	-4,0779 Ha	(-4,07840 Ha)

Foi realizada a mesma otimização para outras moléculas, CO₂, H₂ e O₂. Estas simulações garantiram os dados expostos na Tabela 2. Para estas moléculas foi utilizado um outro conjunto de parâmetros, já mencionado, o MATSCI (FRENZEL et al., 2004). Esse é um conjunto de parametrizações para a seguinte coleção de grupo de elementos: Al-O-H | Al-Si-O-H | Cu-Si-Al-Na-O-H | Ti-P-O-N-C-H | O-N-C-B-H | Al-O-C-H | Si-P-N-O-C-H.

Tabela 2 – Propriedades estruturais das moléculas de CO₂, H₂ e O₂ isoladas, através de otimização geométrica utilizando o método SCC-DFTB. Os termos da primeira e segunda coluna, r_{C-O_1} , r_{C-O_2} , r_{H-H} e r_{O-O} , representam as distâncias em Å entre os átomos indicados. A terceira coluna apresenta os ângulos, α_{OCO} , α_{HH} e α_{OO} , formados entre os átomos das moléculas de CO₂, H₂ e O₂. A quarta coluna traz os valores de Energia Total dos sistemas.

r_{C-O_1}	r_{C-O_2}	α_{OCO}	Energia total
1.1727 Å	1.1727 Å	180.00 deg	-227.447 eV
	r_{H-H}	α_{HH}	Energia total
	0.7427 Å	180.00 deg	-21.088 eV
	r_{O-O}	α_{OO}	Energia total
	1.2154 Å	180.00 deg	-176.244 eV

Por fim, realizamos a otimização de fulerenos e fulerenos porosos. Para esta etapa também foi utilizado os parâmetros MATSCI. Os comprimentos das ligações para os fulerenos porosos são indicados na Figura 5, pois para cada estrutura e para cada configuração de disposição dos átomos foram encontrados valores diferentes para as ligações.

Tabela 3 – Propriedades estruturais dos fulerenos C20 e C60, respectivamente. Resultados obtidos através de otimização geométrica utilizando o método SCC-DFTB: r_{C-C} corresponde às distâncias das ligações entre carbonos em fulerenos C20, $r_{C-C_{\text{pentágono}}}$ e $r_{C-C_{\text{hexágono}}}$ correspondem às distâncias de ligações em fulerenos C60 para as faces pentagonais e hexagonais, respectivamente; α_{CC} são os ângulos de ligações encontrados em estruturas C20, $\alpha_{CC_{\text{pentágono}}}$ e $\alpha_{CC_{\text{hexágono}}}$ são os ângulos encontrados em fulerenos C60 para as diferentes faces. A quinta e última coluna apresenta os valores de Energia Total para os dois fulerenos.

r_{C-C}	α_{CC}			Energia total
1.4347 Å a 1.4521 Å	104.57 deg a 110.63 deg			-33.42909 Ha
$r_{C-C_{\text{pentágono}}}$	$r_{C-C_{\text{hexágono}}}$	$\alpha_{CC_{\text{pentágono}}}$	$\alpha_{CC_{\text{hexágono}}}$	Energia total
1.4536 Å	1.4020 Å	108.00 deg	120.01 deg	-102.18537 Ha

Para o caso do fulereno BPCC20 precisamos analisar sua constituição: este possui faces compostas por decágonos, hexágonos e retângulos. As arestas que compõem, simultaneamente, decágonos e retângulos possuem 1,50Å de comprimento, as que formam o hexágono e o retângulo possuem 1,49Å e, por fim, as que formam hexágono e decágonos possuem um comprimento de 1,37Å. Para o fulereno BPCC60, temos uma construção de faces formadas por dodecágonos, decágonos, hexágonos e retângulos. As arestas que forma decágonos e retângulos possuem um comprimento de 1,47Å, as arestas dos dodecágonos e retângulos medem 1,54Å, hexágonos e retângulos possuem um comprimento de 1,50Å, hexágonos e decágonos 1,36Å, hexágonos e dodecágonos 1,37Å e as arestas que constroem hexágonos e retângulos possuem um comprimento de 1,48Å.

Analisando os fulerenos construídos a partir de unidades de repetição de grafeno poroso, temos outras medidas para o comprimento das ligações. Para o PGC20 as ligações dos hexágonos medem 1,48Å e a ligação que vincula um hexágono ao outro tem um comprimento de 1,50Å. Para o PGC60 essas mesmas ligações possuem o comprimento de 1,40Å e 1,48Å. As ligações de C-H são iguais nas duas estruturas, com um comprimento de 1,11Å.

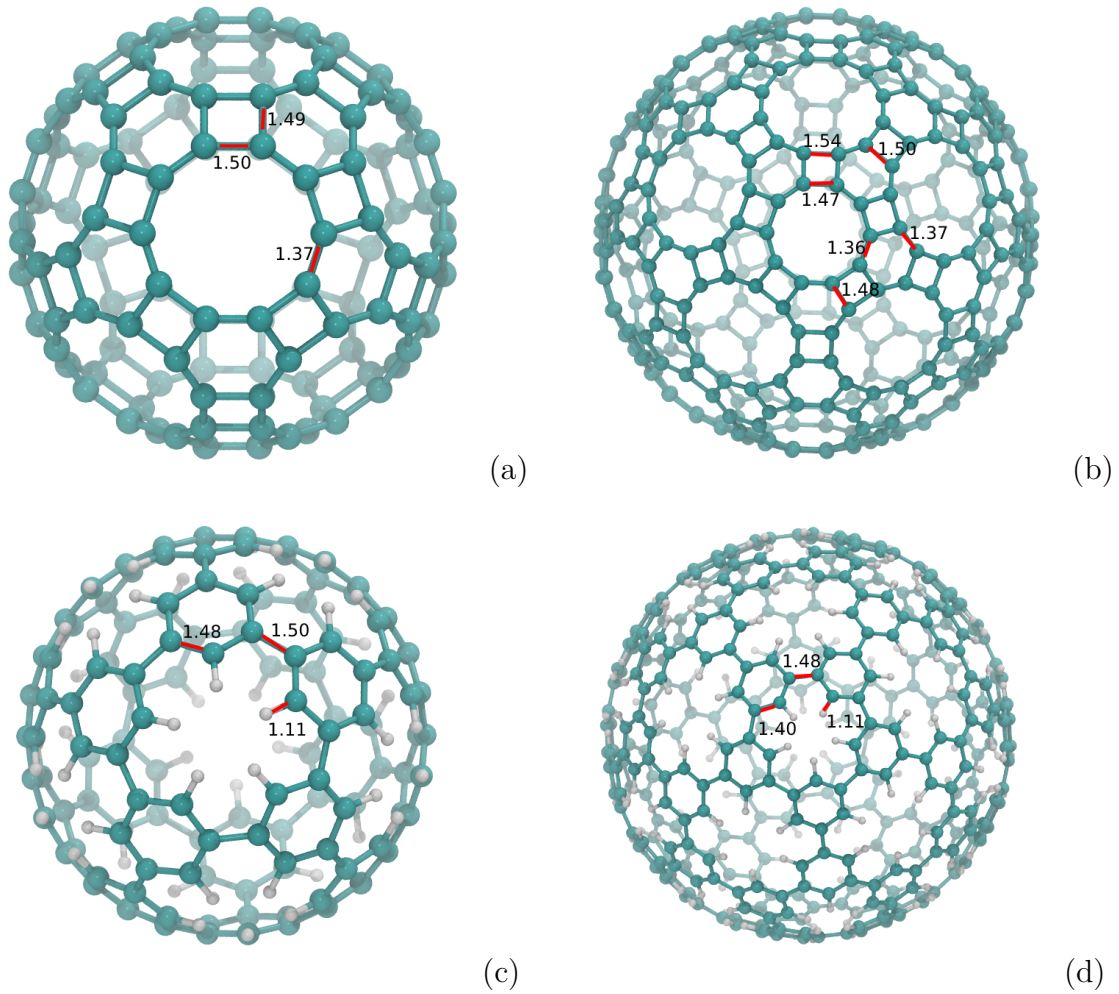


Figura 4 – Ligações das estruturas porosas. Em (a) BPCC20, (b) BPCC60, (c) PGC20 e em (d) PGC60.

3.2 Energia de Coesão

Podemos definir se os sistemas encapsulados ou estruturas são favoráveis olhando para sua energia de coesão. A energia de coesão dos átomos dá as informações sobre a estabilidade do sistema estudado. Para definir a energia coesão precisamos olhar para energia total do sistema (soma da energia cinética e energia potencial) comparando a mesma à soma das energias dos átomos ou moléculas individuais (considerados a uma distância infinita, ou seja: isolados). A diferença dessas energias nos entregará um resultado para energia de coesão do sólido (KITTEL, 1978),

$$E_{\text{coesão}} = E_{\text{átomos livres}} - E_{\text{sistema/estrutura}}. \quad (3.1)$$

Na aplicação da Equação 3.1, nos casos em que analisamos neste trabalho, o sistema será favorável se o resultado for positivo, dado que a energia dos átomos livres será maior que a energia do sistema ou estrutura em questão. Dado este fato, a energia de coesão

das estruturas e sistemas foi analisada e exposta na Tabela 4. Isto foi feito para todas as estruturas e para os sistemas com moléculas encapsuladas (com moléculas de CO₂, H₂ e H₂O), comparando o resultado da energia total das estruturas/sistemas com a energia do número de átomos de carbono individuais que constituem a estrutura (e de átomos de hidrogênio para o caso das estruturas baseadas em PG) e a energia total das moléculas encapsuladas.

Tabela 4 – Energia de Coesão das estruturas individuais e dos sistemas encapsulados com pequenas moléculas. A quarta e quinta coluna apresentam os valores da energia total de coesão e a energia de coesão por átomo, respectivamente. Todos os valores de energia estão da tabela estão expressos em eV.

	$E_{\text{sistema/estrutura}}$	$E_{\text{átomos livres}}$	$E_{\text{coesão}}$	$E_{\text{coesão por átomo}}$
C20	-909,6518	-750,3820	159,2698	7,9635
C60	-2780,6056	-2251,1460	529,4596	8,8243
BPCC20	-5505,6076	-4502,2920	1003,3156	8,3610
BPCC60	-16519,9725	-13506,8760	3013,0965	8,3697
PGC20	-6168,9447	-4875,1980	1293,7467	7,1875
PGC60	-18525,1113	-14625,5940	3899,5173	7,2213
CO ₂ @BPCC20	-5733,056	-4729,7387	1003,3173	8,1570
CO ₂ @BPCC60	-16747,4194	-13734,3227	3013,0967	8,3005
CO ₂ @PGC20	-6396,3922	-5102,6447	1293,7475	7,0696
CO ₂ @PGC60	-18752,5581	-14853,0407	3899,5174	7,1814
H ₂ @BPCC20	-5526,6953	-4523,3796	1003,3157	8,2240
H ₂ @BPCC60	-16541,0601	-13527,9636	3013,0965	8,3235
H ₂ @PGC20	-6190,0323	-4896,2856	1293,7467	7,1085
H ₂ @PGC60	-18546,1990	-14646,6816	3899,5174	7,1947
H ₂ O@BPCC20	-5616,7653	-4613,2583	1003,5070	8,1586
H ₂ O@BPCC60	-16631,1270	-13617,8423	3013,2847	8,3010
H ₂ O@PGC20	-6280,1006	-4986,1643	1293,9363	7,0707
H ₂ O@PGC60	-18636,2657	-14736,5603	3899,7054	7,1818

3.3 Orbitais Moleculares HOMO e LUMO

3.3.1 Fullerenos e Fullerenos Porosos

Algo interessante de ser observado com o DFTB é a diferença de energias, tal qual a diferença de energia entre os orbitais de fronteira. Esses orbitais são descrito a partir da Teoria dos Orbitais de Fronteira FMO - *Frontier Molecular Orbitals*, em inglês. Podemos caracterizar aqui os dois orbitais interessantes para entender o *gap* de energia: o HOMO (em inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) que indica o mais alto nível energético ocupado, e LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) que é o orbital molecular desocupado de menor energia.

A diferença de energia entre esses orbitais é chamada de *gap* LUMO-HOMO, e é

dados pela subtração da energia do HOMO pela energia que contém o orbital LUMO.

$$gap = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3.2)$$

Em ciência dos materiais observar o *gap* de energia dos orbitais de fronteira nos traz informações sobre o material em estudo: se suas propriedades indicam um material condutor, semi-condutor ou isolante. Isso se dá pelo fato de que quanto menor a diferença entre os orbitais, menor é a energia necessária para excitar um elétron (sendo válido o contrário). A depender da característica desse material, também podemos dizer se o mesmo é mais ou menos estável, dentre outros fatores. Com as otimizações dos fulerenos e fulerenos porosos, realizadas anteriormente, foi possível estimar esse *gap* de energia para essas moléculas e macromoléculas. A Tabela 5 traz esses resultados. Os gráficos expostos na Figura 5 ilustra o espectro de energia para essas estruturas, onde podemos visualizar os *gaps* de energia LUMO-HOMO.

Tabela 5 – Energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, e do *gap* de energia para cada estrutura. Todos os valores da tabela estão expressos em eV.

Estrutura	HOMO	LUMO	<i>gap</i>
C20	-4.802	-4.076	0,726
C60	-5.955	-4.026	1,929
BPCC20	-5.550	-3.921	1,629
BPCC60	-5.405	-4.215	1,190
PGC20	-6.166	-2.789	3,377
PGC60	-6.215	-2.863	3,352

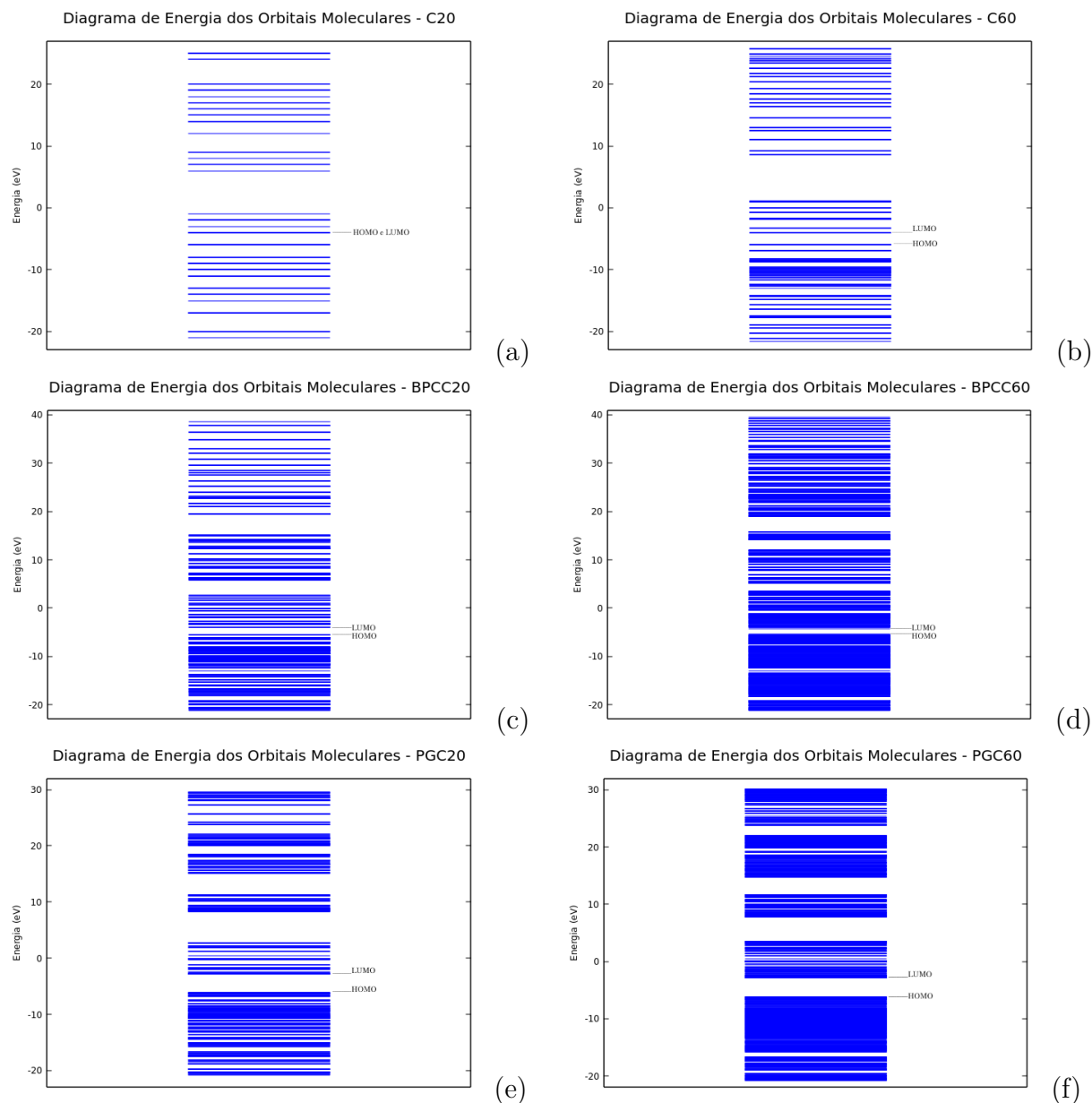


Figura 5 – Diagrama dos orbitais moleculares para fulerenos comuns e fulerenos porosos.

3.3.2 Sistemas Encapsulados

Além disso, foi possível determinar os orbitais de fronteira para os sistemas encapsulados e conseqüentemente determinar o *gap* de energia entre esses orbitais. Podemos perceber, dados os resultados presentes na Tabela 6, que os *gaps* de energia para as moléculas centralizadas nas estruturas não muda significativamente se comparado com os valores para as estruturas vazias - valores presentes na Tabela 5.

Porém, algumas simulações realizadas apontam que apesar do centro das estruturas ser um mínimo local, as faces internas da superfície também são um mínimo com energia um pouco menor que a encontrada no centro. Foram realizadas simulações com as moléculas em

Tabela 6 – Energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, e do gap de energia para cada sistema encapsulado. Todos os valores da tabela estão expressos em eV.

Estrutura	HOMO	LUMO	gap
CO2@BPCC20	-5.549	-3.922	1,627
CO2@BPCC60	-5.405	-4.215	1,190
CO2@PGC20	-6.161	-2.796	3,365
CO2@PGC60	-6.214	-2.863	3,351
H2@BPCC20	-5.550	-3.921	1,629
H2@BPCC60	-5.405	-4.214	1,191
H2@PGC20	-6.166	-2.789	3,377
H2@PGC60	-6.215	-2.863	3,352
H2O@BPCC20	-5.549	-3.921	1,628
H2O@BPCC60	-5.404	-4.215	1,189
H2O@PGC20	-6.144	-2.810	3,334
H2O@PGC60	-6.202	-2.868	3,334

diferentes pontos das estruturas para que pudéssemos associar qual seria então o ponto de mínimo para cada molécula dentro de cada estrutura. Para esses casos também há variações nos orbitais de fronteira, porém essas variações permanecem não sendo significativas para a alteração do *gap* de energia das macromoléculas como um todo.

3.4 Waveplot

O código DFTB+ possui uma ferramenta chamada *waveplot*. Com ela é possível ter uma melhor compreensão da física e da química de um dado sistema. Esta ferramenta possibilita gerar dados volumétricos baseados na distribuição de cargas ou funções de onda do sistema estudado. No arquivo de input do código que implementará o *waveplot*, é preciso definir algumas coisas, tais quais: se queremos traçar a distribuição de carga total do sistema, a diferença de carga total e/ou distribuição de carga (quadrado da função de onda) para para os orbitais HOMO e LUMO (definindo quais são esses níveis). No caso dos nossos estudos, todas essas opções foram adicionadas ao input e analisadas posteriormente.

O primeiro dado a ser observado é o *total charge* informado assim que a simulação é encerrada. Este indica o número de elétrons que constitui os níveis moleculares de toda a molécula. Caso o valor exposto esteja muito discrepante daquele esperado isso pode indicar um erro durante os cálculos e as simulações devem ser refeitas. Para as informações especificadas no arquivo de entrada do código, essas são disponibilizadas em arquivos no formato de cubo gaussiano *.cube*, e essas distribuições podem ser visualizadas com diferentes ferramentas gráficas disponíveis. No caso deste trabalho a ferramenta utilizada foi o VMD (*Visual Molecular Dynamics*).

Neste trabalho, os orbitais de fronteira HOMO e LUMO são representados tanto para os fulerenos porosos individualmente como para aqueles sistemas com pequenas

moléculas encapsuladas (os orbitais podem ser vistos na Figura 6). No caso de moléculas encapsuladas, foi notada uma condição interessante quando comparamos os orbitais HOMO e LUMO das estruturas vazias baseadas em grafeno poroso (ilustradas na Figura 7) e essas mesmas estruturas com moléculas de H₂O encapsuladas. Essa modificação pode sugerir uma localização dos orbitais moleculares, o que pode indicar uma facilidade em doar/compartilhar portadores de cargas para as faces onde o orbital HOMO encontra-se localizado como também uma facilidade em receber elétrons onde o orbital LUMO encontra-se localizado.

Como citado anteriormente, outro conjunto que pode ser representado são as distribuições totais de carga e as diferenças de carga. Fizemos tais representações para os fulerenos porosos, que podem ser observadas na Figura 8. As distribuições de carga são relativamente uniformes em todos os fulerenos porosos, porém essa uniformidade fica mais evidente nos fulerenos baseados em BPC. A distribuição de carga total mostra como se dá toda a carga do sistema e a diferença carga mostra entre a carga dos átomos neutros e a diferença de carga para os átomos naquele sistema.

Essas representações de diferenças de carga, por exemplo, são importantes no sentido em que podemos averiguar transferências de cargas nas estruturas. Por exemplo, na Figura 8 (b), (d), (f) e (h), podemos notar uma pequena transferência de carga entre os átomos de C devido à formação das ligações C-C nas estruturas baseadas em BPC e nas estruturas baseadas em PG, além da de uma transferência significativa vinda do átomo de hidrogênio nas estruturas baseadas em grafeno poroso.

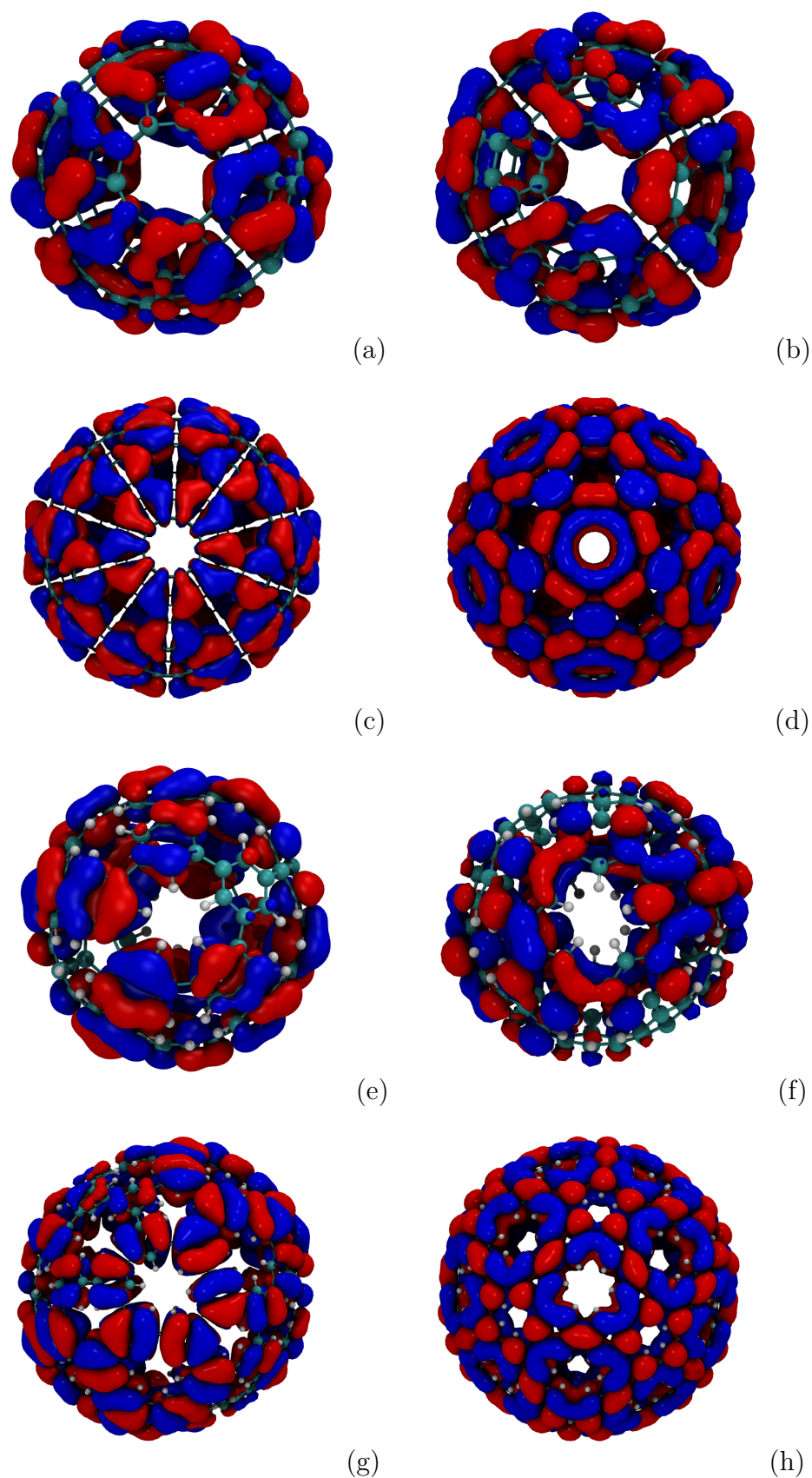


Figura 6 – Visualização dos orbitais moleculares para fullerenos porosos. Em azul a parte positiva da função de onda e em vermelho a parte negativa. Na esquerda estão presentes as representações do orbital HOMO e na direita o orbital LUMO: (a) e (b) BPC20, (c) e (d) BPC60, (e) e (f) PGC20 e (g) e (h) PGC60.

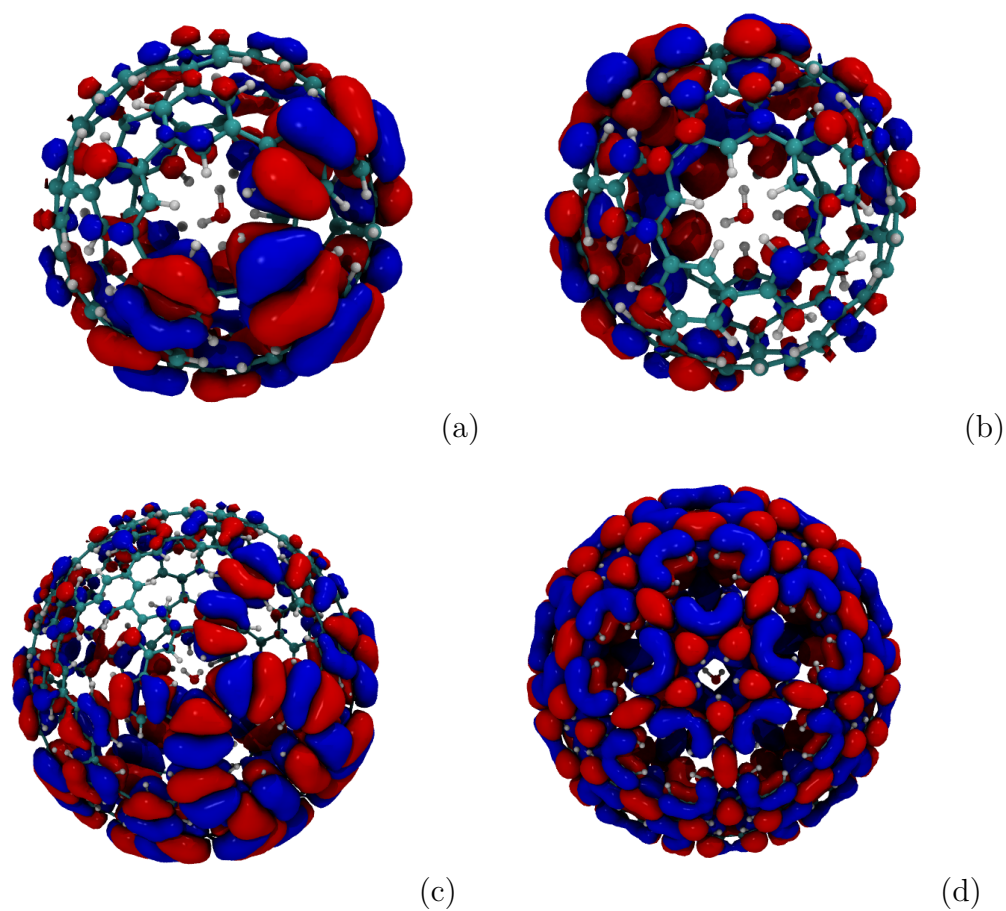


Figura 7 – Alteração nos orbitais moleculares devido ao encapsulamento de H₂O. Em azul a parte positiva da função de onda e em vermelho a parte negativa. Orbitais HOMO representados pelas figuras da esquerda e LUMO na direita. Das estruturas: (a) e (b) PGC20 e (c) e (d) PGC60

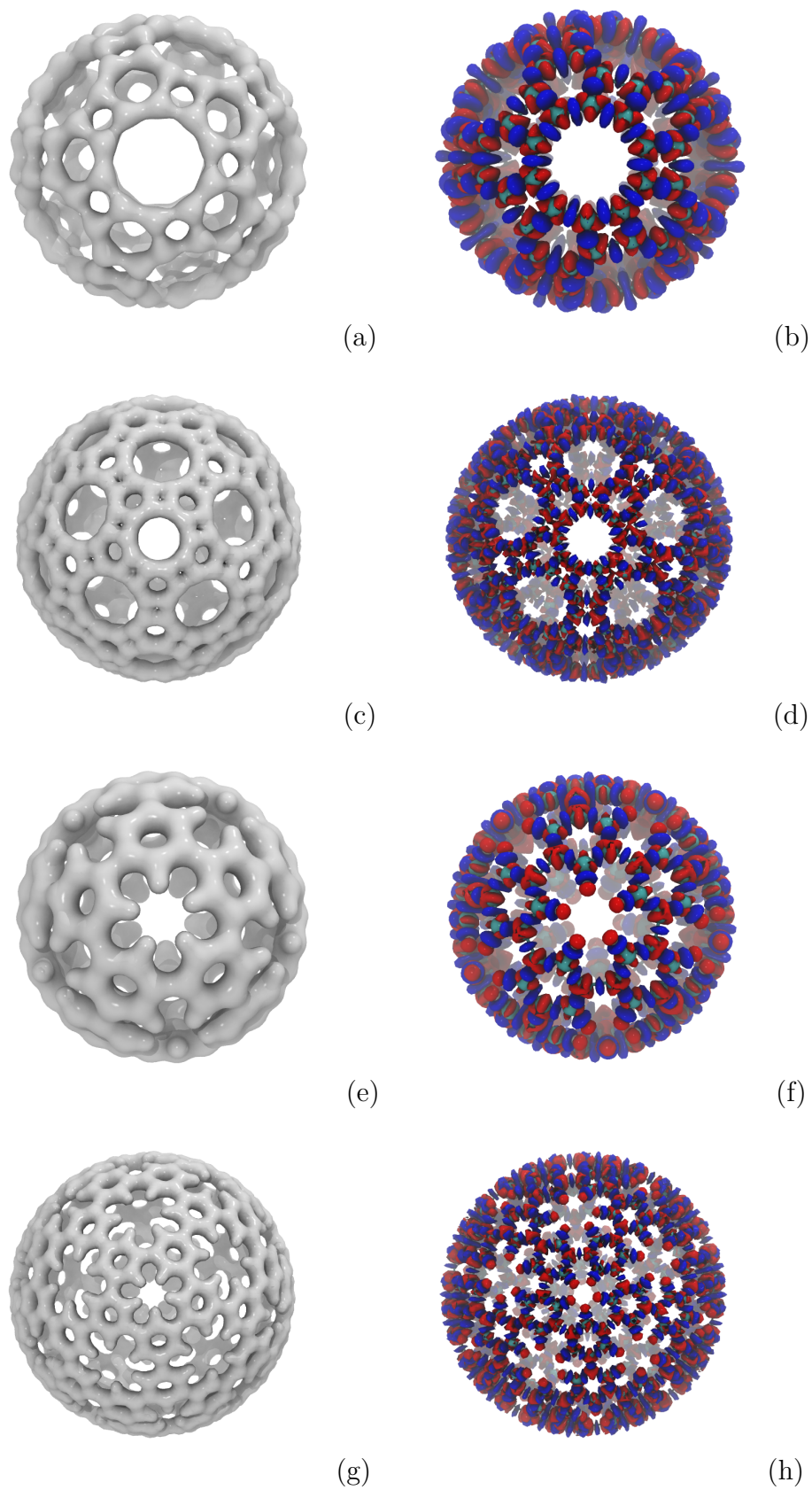


Figura 8 – Representação da distribuição de carga total, indicadas a esquerda, e diferença de carga dispostas a direita. Das estruturas: (a) e (b) BPCC20, (c) e (d) BPCC60, (e) e (f) PGC20 e (g) e (h) PGC60

3.5 Barreira Potencial para o Encapsulamento de Átomos de Si e Moléculas de H₂ em Estruturas Porosas

Nesta seção mostramos como é estimada a barreira de energia potencial para se inserir átomos e moléculas dentro dos fulerenos porosos. Essa barreira potencial é diferente para cada átomo ou molécula trabalhada, dependendo de sua natureza e tamanho, levando em consideração a variação da energia necessária para se efetivar o processo para cada caso. Assim, foi averiguada a barreira potencial para o encapsulamento de um átomo de silício e da molécula de H₂ nas estruturas BPCC20, BPCC60, PGC20 e PGC60.

Para construir a curva da barreira potencial foram feitos cálculos *single point*. Para tal, os fulerenos foram mantidos estáticos e a molécula ou átomo foi inicialmente posicionado a uma distância de 5 Å a 6 Å, e foi aproximado da estrutura em intervalos de 0,05 Å. Neste sentido, a energia potencial foi calculada em cada ponto até o centro da estrutura. A Tabela 7 traz os valores das barreiras potenciais que podem ser visualizadas nos gráficos expostos na Figura 9.

Tabela 7 – Valores das barreiras potenciais para o encapsulamento de Si e H₂ nos fulerenos porosos BPCC20, BPCC60, PGC20 e PGC60. Todos os valores de energia da tabela estão expressos em eV.

Sistema	Barreira Potencial	Sistema	Barreira Potencial
H2@BPCC20	0,2881	Si@BPCC20	2,5169
H2@BPCC60	0,0131	Si@bBPCC60	2,8611
H2@PGC20	0,3792	Si@PGC20	9,2348
H2@PGC60	-0,0891	Si@PGC60	0,2204

Podemos observar que para todas as simulações realizadas com a molécula de H₂ a barreira potencial é muito pequena para todos os casos, e até negativa para o caso do fulereno PGC20. Uma possível explicação para esses resultados talvez seja a grande estabilidade da molécula e seu tamanho, visto que um átomo de hidrogênio é consideravelmente menor que um átomo de silício. No caso do átomo de Si a barreira potencial é relativamente mais alta, mas o valor torna-se mais discrepante no caso do fulereno PGC20 quando comparamos com a estrutura similar PGC60 (também construída com base PG). Isto pode ocorrer devido ao fato de que na estrutura baseada na arquitetura de um fulereno C60 temos um poro maior além do poro menor que encontramos na estrutura baseada em fulereno C20, o que facilitaria o encapsulamento de átomos e moléculas maiores.

Em relação aos poros menores observados nas Figuras 10 e 11, a barreira potencial também foi estimada para o átomo de Si. Para a estrutura de BPCC60 o átomo é submetido a uma barreira energética de 13,7512 eV, e para a estrutura de PGC20 a uma barreira de 16,0264 eV, que é muito superior comparado aos valores expostos na Tabela 7.

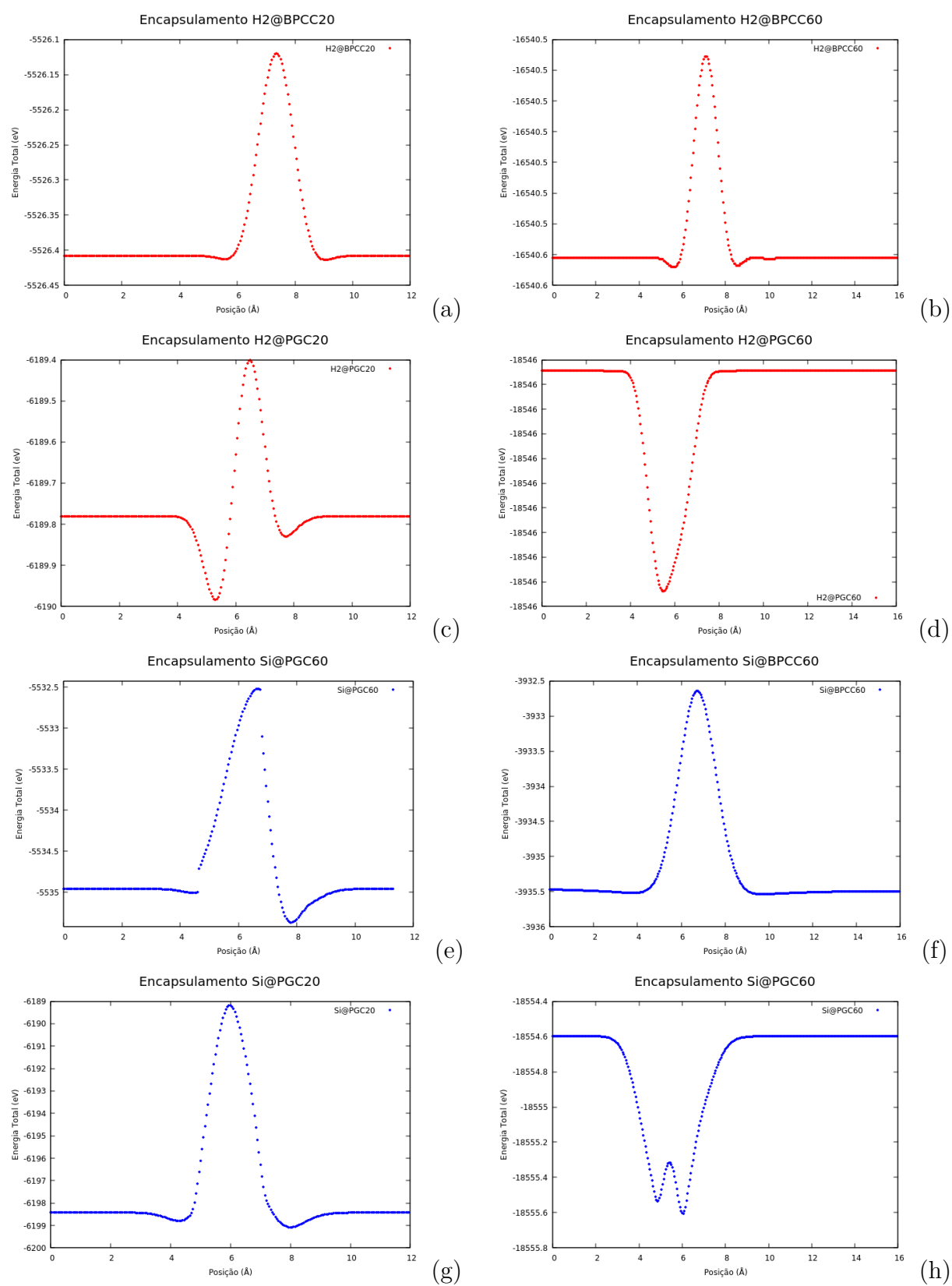


Figura 9 – Gráficos que mostram a barreira potencial para o encapsulamento de moléculas de H₂, curvas em vermelho, e átomos de Si, curvas em azul, nas estruturas porosas.

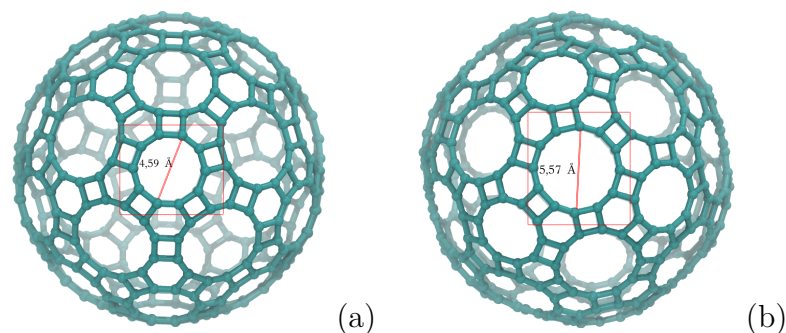


Figura 10 – Poros da estrutura BPCC60. Em (a) temos o poro menor da estrutura e em (b) o poro maior.

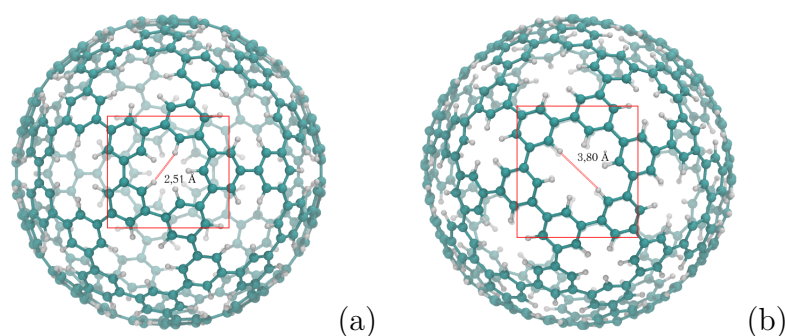


Figura 11 – Poros da estrutura PGC60. Em (a) temos o poro menor da estrutura e em (b) o poro maior.

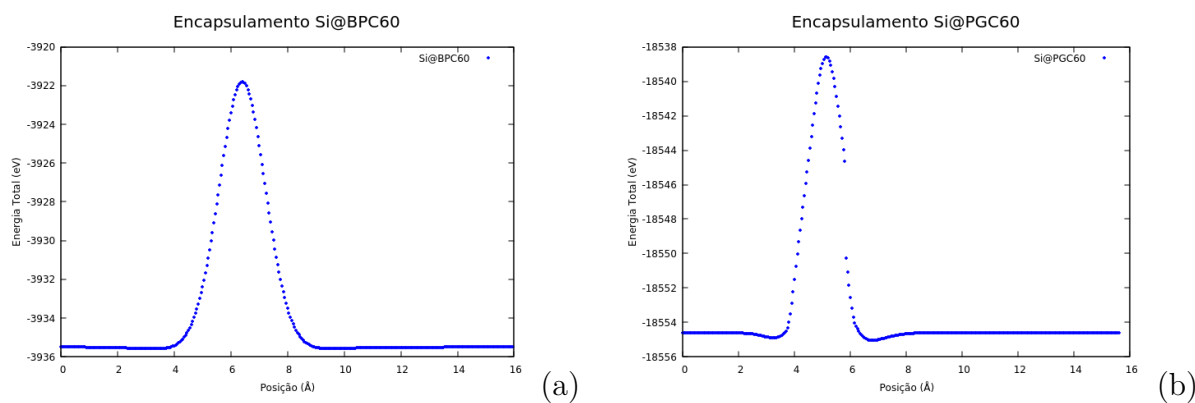


Figura 12 – Gráficos que mostram a barreira potencial para o encapsulamento do átomos de Si no (a) fulereno poroso BPCC60 e (b) fulereno poroso PGC60.

Podemos comparar a energia típica de uma ligação de C-Si com a energia das barreiras encontradas para o encapsulamento do átomo de silício nessas estruturas. A energia para ligações simples entre esses átomos está na ordem de 3,296 eV. Ou seja, os encapsulamentos realizados nas estruturas, com exceção do fulereno PGC20, são menos energéticos que o processo de ligação entre esses átomos.

Para um átomo de hidrogênio a energia típica encontrada para uma ligação H-C é de 4.26eV, mostrando que o encapsulamento da molécula é consideravelmente menos energético do que uma ligação entre esses dois tipos atômicos.

3.6 Adsorção em Fullerenos Porosos

A adsorção de átomos de silício (Si) e moléculas de H₂ por algumas das macromoléculas de fullerenos porosos também foi estudada neste trabalho, a partir de cálculos realizados utilizando a aproximação DFTB. Para a realização destas simulações também foi utilizada a otimização geométrica através do pacote DFTB+, com o objetivo principal do processo sendo encontrar o mínimo de energia para sistemas compostos pelo átomo e a molécula fora das estruturas em gaiola.

3.6.1 Átomo de Silício

Para átomos de Si algumas configurações interessantes puderam ser observadas. Os átomos tendem a manter-se próximos ao que chamaremos de "ligações de ponte" nas estruturas de BPCC20. Essas ligações se dão com átomos de carbono ligados a uma distância de 1.52Å, onde o átomo de silício fica em uma posição triangular com os dois átomos a uma distância de 2.06Å de cada um. Esta é uma configuração preferencial para o átomo, observada mais de uma vez pelos testes realizados. Tal configuração pode ser observada na Figura 12 (a). Outra configuração observada é aquela onde o átomo de Si encaixa-se no centro da face retangular da estrutura BPCC20, ficando a uma distância igual a 2.20Å de cada átomo de carbono (os carbonos, neste caso, estão ligados por distâncias de 1.50Å e 1.53Å nesta face). Essa última configuração pode ser observada na Figura 13 (b). Há também a configuração em que o átomo de Si encontra-se próximo ao poro maior da estrutura. As energias de coesão para cada sistema são expressas na Tabela 8.

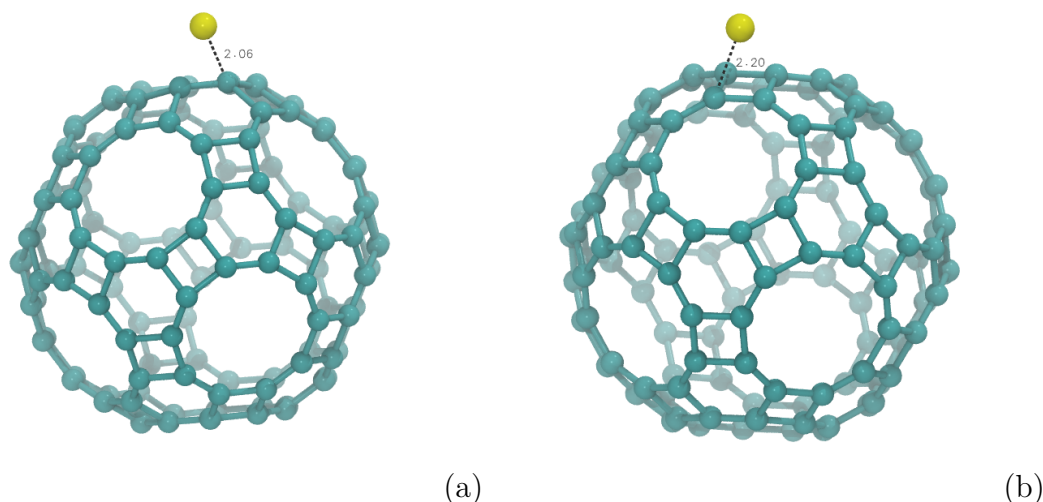


Figura 13 – Adsorção do átomo de silício em estruturas de BPC20: (a) apresenta a ligação de ponte entre dois átomos de carbono e (b) apresenta a ligação sobre a face retangular.

Tabela 8 – Energia de Coesão dos sistemas de adsorção do átomo de Si em estruturas BPC20. A quarta e quinta coluna apresentam os valores da energia total de coesão e a energia de coesão por átomo, respectivamente. Todos os valores de energia estão da tabela estão expressos em eV.

Configuração	$E_{\text{sistema/estrutura}}$	$E_{\text{átomos livres}}$	$E_{\text{coesão}}$	$E_{\text{coesão por átomo}}$
Ligação de ponte	-5.513,0810	-4.531,7793	981,3017	8,1099
Face retangular	-5.512,4850	-4.531,7793	980,7057	8,1050
Poros maior	-5.510,2190	-4.531,7793	978,4397	8,0863

Os valores da energia de coesão calculada, expostos na Tabela 8, sugerem que os sistemas adsorvidos de átomos de Si em estruturas BPC20 são todos favoráveis.

Os valores encontrados para as distância de átomos de Si para átomos de C são um pouco maiores que os valores típicos de ligações entre esses átomos. Os valores encontrados em literatura, por exemplo, indicam valores de $1,88\text{\AA} \pm 0,02\text{\AA}$ para compostos de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. (JR; SCHOMAKER, 1952). Valores para ligações Si-C são ligeiramente maiores que esta.

3.6.2 Molécula de H2

Alguns testes foram realizados para a adsorção de moléculas de H2 em estruturas de BPC20. Nesses casos foi notado que a adsorção não acontece, sendo que o único efeito das otimização é a aproximação das pequenas moléculas às estruturas. Averiguando as causas, pode-se dizer que isso se deve ao fato de que a molécula de H2 é uma molécula muito estável, e não há a vantagem energética de uma ligação entre carbonos e hidrogênios. A aproximação da molécula com a estrutura se deu de uma distância de 4\AA para, em

média, 3Å. A comparação das Energias Totais após a otimização não teve mudanças significativas, mantendo-se no intervalo de -5.501.7077 eV a -5.501.6745 eV.

4 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi possível discutir as bases da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e descrever posteriormente a aproximação do método Tight Binding DFT que foi utilizada para os resultados expressos neste texto. Neste processo, foram mostrados os Teoremas de Hohenberg-Kohn, as Equações de Kohn-Sham e em seguida os termos de repulsão, flutuação de cargas e o formalismo *Tight Binding*.

Mostramos a partir desse método as propriedades geométricas, dentre outras moléculas, de quatro estruturas porosas (macromoléculas) baseadas nas arquiteturas de fulerenos simples e construídas utilizando unidades de repetição de grafeno poroso (PG) e grafenileno (BPC): os comprimentos de ligação, os ângulos formados entre essas ligações e a energia mínima em que essas moléculas encontram um mínimo. Calculamos ainda as energias de coesão de sistemas de fulerenos porosos com pequenas moléculas encapsuladas, que nos possibilitou concluir que todos os sistemas são favoráveis energeticamente.

Foi possível determinar o *gap* de energia dessas estruturas através da averiguação dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO. A diferença entre os orbitais moleculares variam de 0,726eV a 3,352eV, sendo as estruturas baseadas em grafeno poroso as que possuem um *gap* de energia mais alto. Essa característica é de suma importância quando o assunto é o entendimento das interações químicas dessas estruturas com outros compostos.

O interesse dos estudos de encapsulamento está na capacidade de armazenamento de átomos e moléculas por essas estruturas ocas, propriedade que pode ser melhor investigada e utilizada eventualmente em aplicações de armazenamento de gases. O estudo das barreiras potenciais é fundamental para esse processo. Estimamos valores da barreiras potenciais para inserir a molécula de H₂ nas estruturas porosas obtendo resultados no intervalo de -0,0891 eV a 0,3792, sendo o menor valor da barreira de encapsulamento na estrutura PGC60. O mesmo foi realizado para o átomo de Si, onde foi possível obter resultados no intervalo de 0,2204 eV a 9,2348 eV, sendo a menor barreira também para o PGC60. Os valores estimados para as barreiras de encapsulamento em estruturas baseadas em BPC estão abaixo da energia de ligação entre Si-C e H-C. Comparamos ainda as barreiras potenciais para os poros menores das estruturas BPCC60 e PGC60 confirmando que há uma facilidade maior em realizar o encapsulamento pelos poros maiores das estruturas.

Além disso, ainda foi possível realizar alguns estudos de adsorção de átomos de Si em fulerenos BPCC20. Esses estudos demonstram algumas configurações interessantes, em que o sistema torna-se mais favorável. As mesmas simulações foram repetidas para a molécula de H₂, porém obtivemos apenas uma aproximação da pequena molécula com a

macromolécula BPCC20.

Das perspectivas deste trabalho, pretendemos continuar com os estudos de encapsulamento e adsorção em nanoestruturas como os fullerenos porosos, partindo para métodos *ab initio* como a DFT. Este processo é natural, visto que em projetos anteriores foi usada a abordagem clássica no estudo desses sistemas e neste trabalho nós iniciamos com uma abordagem de aproximações quânticas.

Referências

- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, SciELO Brasil, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2006. Citado na página 13.
- ELSTNER, M. et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 11, p. 7260, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 32.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 61, n. 1-2, p. 126–148, 1930. Citado na página 17.
- FOULKES, W. et al. Quantum monte carlo simulations of solids. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 73, n. 1, p. 33, 2001. Citado na página 17.
- FOULKES, W. M. C.; HAYDOCK, R. Tight-binding models and density-functional theory. *Physical review B*, APS, v. 39, n. 17, p. 12520, 1989. Citado na página 26.
- FRENZEL, J. et al. Semi-relativistic, self-consistent charge slater-koster tables for density-functional based tight-binding (dftb) for materials science simulations. *Zeolites*, v. 2, n. 3, p. 7, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 33.
- GIUSTINO, F. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. [S.l.]: Oxford University Press, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 21.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 19.
- HOURAHINE, B. et al. Dftb+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 152, n. 12, p. 124101, 2020. Citado na página 14.
- JR, W. S.; SCHOMAKER, V. The si—c bond distance in si (ch₃)₄. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 74, n. 15, p. 3956–3956, 1952. Citado na página 48.
- KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido, 5^a edição. *Editora Guanabara Dois*, 1978. Citado na página 35.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 23.
- KOSKINEN, P.; MÄKINEN, V. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 237–253, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 6, 25, 29 e 31.
- KROTO, H. The stability of the fullerenes c_n, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 329, n. 6139, p. 529–531, 1987. Citado na página 11.
- KROTO, H. W. et al. C₆₀: buckminsterfullerene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. Citado na página 11.

- MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020. Citado na página 32.
- PAUPITZ, R. et al. Fullerenes generated from porous structures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 46, p. 25515–25522, 2014. Citado na página 12.
- POPOV, A. A.; YANG, S.; DUNSCH, L. Endohedral fullerenes. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 8, p. 5989–6113, 2013. Citado na página 12.
- POREZAG, D. et al. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 19, p. 12947, 1995. Citado na página 13.
- SALEH, M.; HOFER, T. S. A dftb/mm md approach for solid-state interfaces: Structural and dynamical properties of h₂o and nh₃ on r-tio₂ (001). *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 12, p. 7230–7245, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 33.
- SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, APS, v. 94, n. 6, p. 1498, 1954. Citado na página 13.