# Simulação atomística de sistemas em nanoescala



Guilherme da Silva Lopes Fabris

Departamento de Física

Universidade Estadual "Júlio de Mesquita Filho"

Rio Claro - SP
2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas Câmpus de Rio Claro

GUILHERME DA SILVA LOPES FABRIS

# SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA DE SISTEMAS EM NANOESCALA.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Rio Claro, SP
2015

530 Fabris, Guilherme da Silva Lopes
F128s Simulação atomística de sistemas em nanoescala / Guilherme da Silva Lopes Fabris. - Rio Claro, 2015
131 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Ricardo Paupitz B. dos Santos

1. Física. 2. ReaxFF. 3. DFTB. 4. Grafeno poroso. 5. Nitreto de boro hexagonal. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

GUILHERME DA SILVA LOPES FABRIS

# Simulação atomística de sistemas em nanoescala

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Prof. Dr. Luiz A. Barreiro

Prof. Dr. Vitor R. Coluci

Rio Claro, SP - 24 de Julho de 2015

*"Science is the great antidote to the poison of enthusiasm and superstition."*.
**Adam Smith**, filósofo e economista escocês.

Aos meus pais, e em especial ao meu falecido avô Benedito.

# Agradecimentos

A Deus,

Ao Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos, pela orientação, incentivo e paciência,

A todos os professores que contribuíram para minha formação,

Aos companheiros de curso, sempre presentes em momentos delicados da pesquisa,

Aos meus pais Armando Lopes Fabris e Eliana da Silva Fabris, pelo incentivo e amor imprescindíveis,

A minha irmã Yasmin da Silva Lopes Fabris, pelas boas conversas,

A Karla Mota por sempre estar comigo nas horas mais difíceis e sempre trazendo palavras de conforto e compreensão,

Enfim, a todos que participaram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

# Resumo

Neste trabalho investigamos propriedades mecânicas e eletrônicas de materiais derivados do grafeno. Utilizando dinâmica molecular clássica com auxílio do potencial reativo ReaxFF, estudamos propriedades mecânicas de nanofitas de BN hexagonal, substituindo aleatoriamente átomos de BN por átomos de C; variamos essa concentração de 0% de C (hBN) até 100% de C (grafeno). Ao substituirmos átomos de C o sistema diminui sua resistência mecânica até concentrações entre 40% e 60%. Para concentrações maiores, ocorre um rápido aumento da resistência mecânica até chegar a valores similares ao do grafeno. Estudamos também as propriedades eletrônicas de nanotubos construídos a partir do grafeno poroso e da estrutura BPC. Utilizando uma abordagem Tight Binding para a Teoria do Funcional Densidade(DFTB), calculamos as estruturas de bandas e densidades de estados de nanotubos porosos com diferentes quiralidades. Observamos que ambos os tubos, feitos de Grafeno Poroso(PG) ou de BPC, apresentam gap próximo ao das respectivas estruturas 2d. Para o BPC, o gap aproximado é 0.7eV e para o PG é 3.3eV; outro fator interessante é a variação do valor do gap com o aumento do diâmetro dos nanotubos, que se comportou de modo diferente para os dois tipos de nanotubo considerados.

**Palavras-chave:** ReaxFF, DFTB, Grafeno Poroso, Nitreto de Boro Hexagonal.

# Abstract

In this work we investigate mechanical and electronic properties of graphene based materials. Using classical molecular dynamics with the reactive potential ReaxFF, we studied mechanical properties of hexagonal BN nanoribbons, where BN atoms are randomly replaced by C atoms; we considered concentrations of 0% C (pure hBN) up to 100% C (pristine graphene). Our results show that for BNC nanoribbons, the substitution of BN pairs by C atoms causes a reduction on mechanical stregth until concentrations close to 40% to 60%. On the other hand, higher concentrations result in a fast enhancement on the mechanical stregth, reaching values close to that found for graphene. We studied also electronic properties of nanotubes constructed using either the Porous Graphene (PG) or BPC structure. Tight Binding Density Functional (DFTB) theory was applied to calculate the band structure and density of states of these systems considering various different chiralities. Both the PG and the BPC nanotubes presented gaps around the values presented by their original sheets, namely 3.3eV and 0.7eV respectively; another interesting fact is the effect of an increase on the nanotube's diameter over the gap, which trends were different between the two classes of nanotubes considered.

**Keywords:** ReaxFF, DFTB, Porous Graphene, Hexagonal Boron Nitride.

# Sumário

**Sumário** v

**Lista de Figuras** vii

**1 Introdução** 1

**2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT** 5

2.1 Modelo de Thomas-Fermi . . . 7

2.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . 8

2.3 Equações de Kohn-Sham . . . 11

**3 Teoria do Funcional da Densidade Tight-binding - DFTB** 14

3.1 Método Tight-Binding . . . 15

3.2 DFTB com cargas não auto-consistentes (non-SCC) . . . 18

3.3 DFTB com cargas auto-consistentes (SCC) . . . 22

**4 Campo de Força Reativo - Potencial ReaxFF** 26

4.1 Campo de Força . . . 26

4.1.1 Ordem de ligação e Energia de ligação . . . 26

4.1.2 Sobrecoordenação e subcoordenação do átomo . . . 28

4.1.2.1 Sobrecoordenação . . . 28

4.1.2.2 Subcoordenação . . . 28

4.1.3 Termos do ângulo de valência . . . 29

4.1.4 Ângulo de torção . . . 30

4.1.5 Sistemas conjugados . . . 31

4.1.6 Interações não ligadas de van der Waals . . . 31

4.1.7 Interações de Coulomb . . . 32

**5 Métodos de cálculo** 33

5.1 Otimização geométrica . . . 33

5.1.1 Gradiente Conjugado . . . 35

5.2 Dinâmica Molecular Clássica . . . 36

5.3 Stress Virial . . . 40
5.4 Stress de von mises . . . 40
5.5 Módulo de Young . . . 41
5.6 Cálculos eletrônicos . . . 41
5.6.1 Densidade de estados - DOS . . . 41
5.6.2 Densidade de Carga . . . 43
5.6.3 Integração da Zona de Brillouin . . . 44
5.6.3.1 Pontos especiais . . . 44
5.6.4 Estrutura de Banda . . . 46

**6 Resultados** **49**
6.1 Sistema BNC bi-dimensional . . . 49
6.2 Tubos Porosos . . . 62
6.2.1 Carbono Bifenileno (BPC) . . . 66
6.2.1.1 Armchair . . . 69
6.2.1.2 Zigzag . . . 75
6.2.1.3 Quiral . . . 81
6.2.2 Grafeno poroso (PG) . . . 87
6.2.2.1 Armchair . . . 90
6.2.2.2 Zigzag . . . 96
6.2.2.3 Quiral . . . 102

**7 Conclusões e Perspectivas** **110**

**Referências** **112**

# Lista de Figuras


1.1 Formas alotrópicas do grafeno [1]. . . . . 4

2.1 Esquema de resolução auto-consistente das equações de Kohn-Sham. . . . . 13

5.1 Modelo de superfície de energia potencial mostrando pontos de energia mínima, pontos em que existe transição de estrutura, pontos de sela, caminhos de reação e ponto de inflexão. Figura adaptada, http://www.chem.wayne.edu/ hbs/chm6440/ . . . . . 34

5.2 DOS e PDOS do $TiO_2$ (dióxido de titânio) anatase, obtido através do método DFTB. . . . . 43

5.3 (a) Célula unitária do grafeno e seus vetores da rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, compostas por dois átomos de carbono idênticos. (b) Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal do grafeno e seus vetores da rede recíproca $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e onde $K$, $K'$, $M$ e $\Gamma$ são os pontos de alta simetria da zona de Brillouin. . . . . 46

5.4 Estrutura de bandas do silício, que é um semicondutor, obtido através do método DFTB. . . . . 48

5.5 Estrutura de bandas do $TiO_2$ (dióxido de titânio) anatase, que é um isolante, obtido através do método DFTB. . . . . 48

6.1 (a) Estrutura geométrica das nanofitas consideradas e strain aplicado na direção horizontal. (b) Estrutura do nitreto de boro hexagonal. . . . . 50

6.2 Curva de Stress-Strain para o grafeno e nitreto de boro hexagonal puro. . . 51

6.3 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do grafeno. . . . . 52

6.4 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do nitreto de boro hexagonal. . 52

6.5 Curva de Stress-Strain para o sistema onde átomos de boro e nitrogênio são substituídos por átomos de carbono em concentrações indo de 0.00% a 40.27%. . . . . 53

6.6 Curva de Stress-Strain para o sistema onde átomos de boro e nitrogênio são substituídos por átomos de carbono em concentrações indo de 50.00% a 79.98%. . . . . 53

6.7 Curva de Stress-Strain para o sistema onde átomos de boro e nitrogênio são substituídos por átomos de carbono em concentrações indo de 91.99% a 100.00%. . . . . 54
6.8 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 1.26%. . . . . 54
6.9 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 2.52%. . . . . 55
6.10 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 5.03%. . . . . 55
6.11 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 10.07%. . . . . 56
6.12 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 20.14%. . . . . 56
6.13 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 40.27%. . . . . 57
6.14 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 50.00%. . . . . 57
6.15 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 60.07%. . . . . 58
6.16 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 70.02%. . . . . 58
6.17 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 79.98%. . . . . 59
6.18 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 91.99%. . . . . 59
6.19 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 94.05%. . . . . 60
6.20 Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 95.99%. . . . . 60
6.21 Curva da variação do módulo de Young em função da concentração de carbono presente na folha de nitreto de boro. . . . . 61
6.22 Célula unitária e estrutura de banda das folhas: (a) Grafeno, (b) Grafeno poroso, (c) Carbono BPC. . . . . 63
6.23 Definição do vetor chiral e índices $n$ e $m$ para nanotubos de carbono. Figura adaptada: "CNTnames". Licensed under Public Domain via Wikimedia Commons - http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNTnames.png##mediaviewer/File:CNTnames.png . . . . . 64
6.24 Definição de $\mathbf{a}$ e $\mathbf{a}_{hh}$ para as redes de Grafeno poroso (a) e BPC (b). . . . . 65

6.25 Formas estruturais do nanotubo de carbono bifenileno nas formas armchair, zigzag e quiral, respectivamente. . . . . 67
6.26 Células unitárias dos nanotubos formados pela membrana BPC utilizada em nosso trabalho. . . . . 68
6.27 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB. . . . . 69
6.28 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB. . . . . 70
6.29 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB. . . . . 71
6.30 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB. . . . . 72
6.31 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB. . . . . 73
6.32 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB. . . . . 74
6.33 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB. . . . . 75
6.34 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB. . . . . 76
6.35 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB. . . . . 77
6.36 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB. . . . . 78
6.37 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB. . . . . 79
6.38 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB. . . . . 80
6.39 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB. . . . . 81
6.40 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB. . . . . 82
6.41 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB. . . . . 83
6.42 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB. . . . . 84
6.43 Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB. . . . . 85

6.44 Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB. . . . . 86
6.45 Formas estruturais do nanotubo de carbono poroso nas formas armchair, zigzag e quiral, respectivamente. . . . . 88
6.46 Células unitárias dos nanotubos formados pela membrana PG utilizada em nosso trabalho. . . . . 89
6.47 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB. . . . . 90
6.48 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB. . . . . 91
6.49 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB. . . . . 92
6.50 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB. . . . . 93
6.51 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB. . . . . 94
6.52 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB. . . . . 95
6.53 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB. . . . . 96
6.54 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB. . . . . 97
6.55 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB. . . . . 98
6.56 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB. . . . . 99
6.57 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB. . . . . 100
6.58 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB. . . . . 101
6.59 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB. . . . . 102
6.60 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB. . . . . 103
6.61 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB. . . . . 104
6.62 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB. . . . . 105

6.63 Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB. . . . . 106
6.64 Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB. . . . . 107
6.65 Gap Vs Diâmetro dos Tubos BPC e PG respecivamente. . . . . 109

# Capítulo 1

# Introdução

Quando queremos estudar sistemas na escala atômica podemos utilizar diversas abordagens, entre elas figuram modelos clássicos e quânticos que podem ser adaptados para a realização de simulações computacionais. Essa modelagem computacional, usando métodos de mecânica quântica e clássica, nos auxilia a entender as propriedades e o comportamento do material em certas condições, onde inclusive é possível prever rotas de síntese e/ou mecanismos que levam ao entendimento do processo de formação deste material em específico, esse tipo de estudo tem sido comumente explorado por diversas disciplinas, incluindo química, física, biologia, farmácia e medicina. O avanço tecnológico atual dos computadores tem beneficiado esta área de estudo e colaborado para facilitar estudos que visam aplicações em nanotecnologia, sendo possível desenvolver novos métodos para o estudo de estruturas moleculares de grande porte.

O estudo de sistemas moleculares pode ser feito utilizando diversas técnicas diferentes, entre elas está a teoria do funcional densidade (DFT)[2, 3] que vem da mecânica quântica e constitui uma das abordagens mais difundidas na comunidade de cientistas de materiais devido a seu custo computacional ser bem menor do que o de métodos baseados em abordagens tipo Hartree-Fock e ao fato de proporcionar descrições bastante precisas para diversas propriedades mecânicas e eletrônicas de diversos materiais. Este método é extensivamente aplicado em cálculos como energia de ligação de moléculas, estrutura de banda de sólidos, caminhos de reação e equações de estado. Algumas das relevantes aplicações são na área de biologia e atualmente está começando a aparecer em mineralogia[4, 5]. Estudos com foco em fortes pulsos laser em átomos, efeitos relativísticos de elementos pesados e no núcleo atômico e propriedades magnéticas de ligas tem sido estudadas com DFT[6]. No capítulo 2 apresentamos de forma didática a teoria do DFT, incluindo o modelo de Thomas-Fermi, os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham.

Uma outra ferramenta bem interessante que utilizamos em nosso trabalho é o método DFTB, que é conhecido como uma versão *tight-binding* para a teoria do funcional da densidade[7, 8]. Devido a limitações na transferibilidade de potenciais empíricos e o tempo que uma simulação *ab initio* exige, o DFTB foi desenvolvido como uma técnica

semi-empírica que serve como alternativa para simular sistemas extensos com custo computacional reduzido. O método DFTB tem como ideia principal desprezar as integrais de mais de dois centros e substituir o operador hamiltoniano da DFT por uma matriz parametrizada em função das distâncias entre núcleos, fazendo com que o tempo gasto com os cálculos seja reduzido de forma significativa.

Para o estudo de propriedades mecânicas em sistemas de grande escala, é muito interessante se utilizar dinâmica molecular clássica. Ela nos permite fazer simulações de diversos sistemas que podem chegar a ser da ordem de $10^6$ átomos, e temos uma quantidade grande de potenciais possíveis para se utilizar dependo da aplicação. No nosso trabalho utilizamos o potencial reativo ReaxFF (Reactive Force Field), que é um método desenvolvido por van Duin, Goddard III e colaboradores [9] que permite a simulação de reações em sistema de grande escala. O potencial ReaxFF é um potencial empírico dependente da ordem de ligação, que permite simularmos a dinâmica molecular de reações químicas, que incluem quebras de ligações, no qual as forças de van der Waals e Couloumb estão inclusas do início até a dissociação. O ReaxFF tem algumas características similares à aquelas encontradas em potenciais não reativos, onde a energia do sistema é dividida em contribuições parciais de energia, associadas com o ângulo de valência, esticamento das ligações, torção, assim como interações não ligadas de van der Waals e Coulomb. Nós utilizamos este potencial implementado em um software chamado LAMMPS (Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator), no qual existem diversas parametrizações do ReaxFF para se utilizar dependendo dos compostos existentes no sistema que se quer estudar.

Quando começamos a estudar nanosistemas, um dos materiais mais intrigantes é o grafeno. Grafeno é um material constituído de uma uma monocamada de átomos de carbono fortemente ligados entre si formando uma rede hexagonal bi-dimensional. Esta estrutura é a base da construção para diversos outros materiais em uma, duas ou três dimensões. Como mostramos na figura 1.1 ao ser embrulhado, o grafeno pode formar um fulereno, ao ser enrolado se torna um nanotubo e ao ser empilhado em várias camadas, forma o grafite que ficou conhecido após a invenção do lápis em 1564 [10], enquanto que os outros dois exemplos só surgiram após 1990 [11]. Atualmente o grafeno tem desempenhado um papel fundamental nos estudos de ciências dos materiais, sua versatilidade pode ser apreciada quando estudamos suas propriedades eletrônicas e mecânicas. Sua geometria é o resultado da hibridização $sp^2$ entre um orbital $s$ e dois orbitais $p$ de cada um dos átomos de carbono da rede, o que leva a uma estrutura trigonal planar com uma formação de ligações $\sigma$ entre os átomos de carbono. A banda $\sigma$ é responsável pela robustez da estrutura de rede de todas as formas alotrópicas derivadas do grafeno.

Nanotubos de carbono foram caracterizados pela primeira vez por Iijima em 1991[11], essa descoberta somente foi possível pelo uso microscópio de transmissão eletrônica, no qual esses primeiros nanotubos foram descobertos em um sistema de vários cilindros con-

cêntricos e regularmente espaçados. Pouco tempo depois da descoberta do nanotubo de multicamadas, nanotubos de apenas uma camada foram sintetizados por Bethune[12]. Após a descoberta desses materiais, houve um grande esforço para compreender mudanças mecânicas e eletrônicas que ocorrem neste tipo de material devido a defeitos e campos eletromagnéticos. A síntese desses materiais a base de carbono aumentou o interesse em estruturas análogas não orgânicas, como por exemplo, o siliceno[13], o germaneno[14], e o nitreto de boro hexagonal (hBN)[15].

Em questões de aplicação eletrônica, o grafeno em sua forma original é um *semicondutor de gap nulo*, e isso impõe sérias limitações em sua aplicação em eletrônica, como por exemplo em transistores. Muitas aproximações foram estudadas para criar um band-gap em materiais derivados do grafeno; a estratégia mais comum é usar métodos químicos e físicos, como a oxidação, hidrogenação e fluoração. No entanto, foi provado que controlar a síntese de estruturas grandes é muito difícil e com isso algumas das propriedades do grafeno que são importantes ficam comprometidas nessas abordagens. Em um estudo publicado em 2012[16], a estrutura eletrônica de uma estrutura hidrogenada, conhecida como grafeno poroso (PG) e do carbono bifenileno (BPC) foram analisadas. Nesse estudo foi verificado que, apesar do grafeno poroso ter característica de isolante devido ao seu alto band-gap, este possivelmente poderia ser utilizado como precursor na síntese de membranas de BPC que é um semicondutor de gap próximo ao de materiais semicondutores conhecidos, como o silício (em sua forma 3d). Este composto poderia ser uma alternativa ao grafeno para a construção de dispositivos em nanoeletrônica.

No presente trabalho, estudamos dois sistemas diferentes, um sistema bi-dimensional de rede hexagonal B-N-C, onde em uma folha de nitreto de boro substituímos átomos B-N por átomos C em diversas concentrações e analisamos as propriedades mecânicas desse material, utilizando dinâmica molecular clássica, utilizando o potencial reativo ReaxFF. Outro sistema é o de nanotubos construídos a partir de folhas de PG e BPC. Para estas estruturas, foram realizadas análises da otimização geométrica e da estrutura eletrônica, determinando sua densidade de estados e estrutura de bandas. Estas análises foram realizadas utilizando o método DFTB, ou seja, a aproximação de ligações fortes na teoria do funcional da densidade (*Tight Binding DFT* na sigla em inglês).

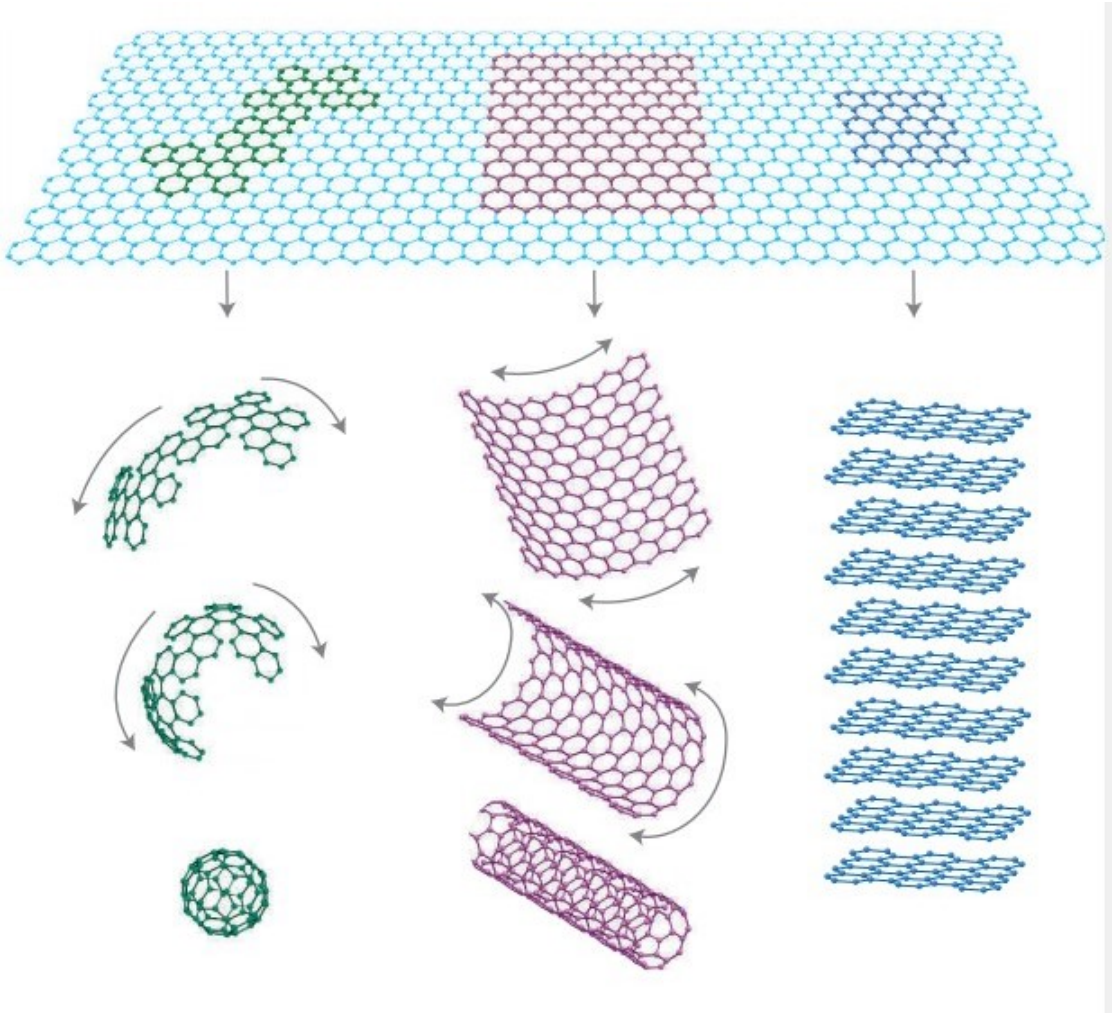


Figura 1.1: Formas alotrópicas do grafeno [1].

# Capítulo 2

# Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Em mecânica clássica, as equações de Newton são as equações diferenciais que descrevem o comportamento de um sistema físico em função das coordenadas espaciais e do tempo, permitindo que sejam extraídas grandezas físicas do sistema diretamente, através da solução das referidas equações. Desta maneira, temos uma descrição totalmente determinística dos sistemas clássicos. Quando diminuímos a escala em que trabalhamos e queremos levar em conta a influência dos elétrons do sistema, precisamos fazer uso mecânica quântica, e nessa escala conseguimos obter informações dos observáveis físicos apenas de forma probabilística. Analogamente ao que ocorre na mecânica clássica, na mecânica quântica, resolvendo a equação de Schröedinger, podemos extrair propriedades do sistema através da função de onda, que é sua solução. Na mecânica quântica, a equação fundamental que nos dá informações sobre o estado de um sistema é a equação de Schröedinger:

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

onde, $\Psi(r,t)$ é a função de onda do sistema e $\hat{H}$ o operador hamiltoniano do sistema. O hamiltoniano $H$ é definido como a soma dos operadores correspondentes a energia cinética e energia potencial de um sistema:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \tag{2.2}$$

onde,

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

e

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

Combinando as equações 2.3 e 2.4 obtemos o hamiltoniano para um sistema de uma partícula,

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

Se a energia potencial for independente do tempo, podemos separar as variáveis espaciais e temporais e a solução é dada por:

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

e com essa solução, a equação de Schröedinger independente do tempo fica na forma:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r). \tag{2.7}$$

Para um sistema mais realista, com N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\begin{aligned}\hat{H} = &-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{1}{2M_A}\sum_{i=1}^{N}\nabla_A^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|r_i - r_j|} \\ &+ \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|r_i - R_A|},\end{aligned} \tag{2.8}$$

onde temos respectivamente os operadores: energia cinética eletrônica, energia cinética dos núcleos, interação coulombiana repulsiva entre os elétrons, interação entre os núcleos e interação coulombiana atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos.

O hamiltoniano apresentado na equação 2.8 é muito complicado de se resolver integralmente, no entanto, o problema pode ser simplificado se aplicarmos a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação consiste em levar em conta que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, e como consequência, a energia cinética dos núcleos é desprezada possibilitando que consideremos a interação entre os núcleos como constante e que suas posições definem um potencial externo para a movimentação dos elétrons, e o potencial elétron-núcleo passa a ser dependente das coordenadas do núcleo, deixando o hamiltoniano da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|r_i - R_A|}, \tag{2.9}$$

onde apenas precisamos especificar o conjunto de coordenadas nucleares $R_A$.

Em 1927, Thomas e Fermi publicaram um trabalho onde tratavam pela primeira vez a equação de Schrödinger utilizando a densidade eletrônica, este trabalho lançou as bases para o que chamamos hoje de *Density Functional Theory*. Em 1964, Hohenberg e Kohn [17] apresentaram um trabalho em que descreviam um gás não homogêneo de elétrons. Neste trabalho foram postulados dois teoremas que deram um início ao desenvolvimento da DFT. Em 1965, Kohn e Sham[2] utilizando o formalismo de Hohenberg-Kohn consolidaram a teoria que hoje chamamos de Teoria do Funcional Densidade.

## 2.1 Modelo de Thomas-Fermi

Em 1927, Llewellyn Thomas e Enrico Fermi foram os primeiros a calcular a energia eletrônica de um sistema através da densidade eletrônica. Eles publicaram independentemente seus trabalhos, originando o modelo conhecido como modelo Thomas-Fermi. Seu trabalho tinha como base quatro hipóteses:

1. As correções relativísticas podem ser desprezadas.

2. No átomo existe a presença de um potencial $v(r)$, onde $r$ é a distância dos núcleos de carga $Ze$, de modo que:

$$v(r) \to 0 \leftrightarrow r \to \infty$$

$$v(r)r \to Ze \leftrightarrow r \to 0$$

3. Os elétrons distribuídos uniformemente em um espaço de fases, onde cada par de elétron ocupa um volume $h^3$, onde $h$ é a constante de planck.

4. O potencial $v(r)$ é determinado pela carga do núcleo e sua distribuição eletrônica.

Neste modelo é considerado um gás de elétrons livres confinados em uma caixa cúbica. A solução da equação de Schröedinger para este sistema é dada por ondas planas.

A relação da densidade eletrônica e o potencial externo $v(r)$ é dado por:

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}(\mu - ev(r) - ev_H(r))^{\frac{3}{2}}, \tag{2.10}$$

onde $\mu$ é o potencial químico e

$$v_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r'. \tag{2.11}$$

Com $v_H(r)$ sendo o potencial de Hartree.

Neste modelo o cálculo da energia envolve duas partes, uma consiste na soma da energia potencial e cinética que dependem do número de elétrons do sistema, defino como:

$$F[n] = \left\langle \psi \left| \hat{T} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \hat{U} \right| \psi \right\rangle . \tag{2.12}$$

A outra parte tem relação com o potencial externo que age no sistema:

$$V[n] = \int v(r) n(r) d^3 r. \tag{2.13}$$

Assim, a energia total é dada por:

$$E[n] = F[n] + V[n]. \tag{2.14}$$

Esse modelo deu motivou diversos pesquisadores e, usado como inspiração por Hohenberg e Kohn, deu origem a dois teoremas que serão discutidos a seguir. O método de Thomas-Fermi tem algumas limitações quando tenta representar as camadas dos átomos e, por exemplo, é deficiente na descrição da energia de ligação, pois fornece a energia mais baixa para átomos isolados do que para moléculas formadas por elas.

## 2.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn diz que o potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$ além de uma constante trivial. Esse teorema é muito importante pois a validade do mesmo garante que a densidade eletrônica seja suficiente para determinar completamente a física do sistema, visto que o funcional depende apenas do número de elétrons N.

$$\int n(r) d^3 r = N, \tag{2.15}$$

com

$$n(r) = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^{N} \delta(r - r_i) \right| \psi \right\rangle , \tag{2.16}$$

onde $\psi$ é a função de onda no estado fundamental.

A prova desse teorema pode ser construída da seguinte forma: Se considerarmos um sistema no estado fundamental $\psi$, caracterizado por um hamiltoniano $\hat{H}$ com um potencial externo $v(r)$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$. Suponhamos que exista outro potencial externo $v'(r)$, que resulta em um hamiltoniano $\hat{H}'$ e um estado fundamental $\psi'$ nos dá a mesma $n(r)$.

Pelo teorema variacional:

$$E = \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \right| \psi \right\rangle \quad < \quad \left\langle \psi' \left| \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \right| \psi' \right\rangle , \tag{2.17}$$

ou

$$E = \left\langle \psi | \hat{H} | \psi \right\rangle \quad < \quad \left\langle \psi' \left| \hat{H}' \right| \psi' \right\rangle, \tag{2.18}$$

e

$$E' = \left\langle \psi' \left| \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \right| \psi' \right\rangle \quad < \quad \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \right| \psi \right\rangle, \tag{2.19}$$

ou

$$E = \left\langle \psi' \left| \hat{H}' \right| \psi' \right\rangle \quad < \quad \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle. \tag{2.20}$$

Lembrando da equação 2.16 e que:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v(r_i). \tag{2.21}$$

Temos:

$$\begin{aligned} \left\langle \psi \left| \hat{V} \right| \psi \right\rangle &= \sum_{i=1}^{N} \int d^3r \ ... \int d^3r_N \ \psi^*(r_1, ... \ , r_N) \ v(r_i) \ \psi(r_1, ... \ , r_N) \\ &= \int n(r) v(r) d^3r. \end{aligned} \tag{2.22}$$

Podemos reescrever as equações (2.17) e (2.19) da seguinte forma:

$$E' = \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle \quad < \quad \left\langle \psi' \left| \hat{H}' \right| \psi' \right\rangle + \left\langle \psi' \left| \hat{H} - \hat{H}' \right| \psi' \right\rangle, \tag{2.23}$$

$$E' = \left\langle \psi' \left| \hat{H}' \right| \psi' \right\rangle \quad < \quad \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \hat{H}' - \hat{H} \right| \psi \right\rangle, \tag{2.24}$$

que pode ser escrito como:

$$E < E' + \int n(r)[v(r) - v'(r)] d^3r, \tag{2.25}$$

$$E' < E + \int n(r)[v'(r) - v(r)] d^3r. \tag{2.26}$$

Agora se adicionarmos (2.25) e (2.26) temos:

$$E + E' < E' + E. \tag{2.27}$$

Essa condição estabelece que não podemos ter dois potencias externos diferindo por mais de uma constante que dá origem a mesma densidade eletrônica do estado fundamen-

tal.

Como a função de onda de qualquer estado é determinada resolvendo as equações de Schrödinger com o hamiltoniano eletrônico, entre todas as soluções que são consistentes com a densidade dada, a função de onda única do estado fundamental é aquela que tem a menor energia. Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador $\hat{O}$ pode ser descrito da seguinte forma:

$$O = \left\langle \psi \left| \hat{O} \right| \psi \right\rangle = O[n(r)]. \tag{2.28}$$

Deste modo este será um funcional único da densidade.

O segundo teorema diz que a energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínimo quando calculado com a densidade eletrônica exata.

Considerando que $n(r)$ é a densidade eletrônica de um determinado estado $\psi$, que não é necessariamente proveniente de $\hat{H}$, onde a densidade eletrônica é $n_0$. Então:

$$n \neq n_0 \quad \rightarrow \quad \psi \neq \psi_0 \quad \therefore \quad E > E_0,$$

$$n = n_0 \quad \rightarrow \quad \psi = \psi_0 \quad \therefore \quad E = E_0.$$

Isso significa que o segundo teorema diz que $E[n]$ é um funcional de $n(r)$, cujo o valor mínimo é determinado através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Se reescrevemos o hamiltoniano de outra forma:

$$E[n] = \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{U} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \hat{V} \right| \psi \right\rangle, \tag{2.29}$$

ou

$$E[n] = F[n] + \left\langle \psi \left| \hat{V} \right| \psi \right\rangle, \tag{2.30}$$

onde $F[n]$ é o funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\left\langle \psi \left| \hat{V} \right| \psi \right\rangle$ depende especificamente do sistema.

Analogamente a equação 2.30 temos:

$$E[n_0] = F[n_0] + \left\langle \psi_0 \left| \hat{V} \right| \psi_0 \right\rangle, \tag{2.31}$$

onde $\psi_0$ é a função de onda do estado fundamental.

Como a densidade $n_0$ determina diretamente $\psi_0$ e $n$ determina $\psi$, levando em conta que tanto $n_0$ como $n$ são determinados por algum potencial externo, isto é, são v-representáveis, podemos então aplicar o teorema variacional, assim:

$$E[\psi_0] \ < \ E[\psi], \tag{2.32}$$

$$\left\langle \psi_0 \left| \hat{T} + \hat{U} \right| \psi_0 \right\rangle + \left\langle \psi_0 \left| \hat{V} \right| \psi_0 \right\rangle \; < \; \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{U} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \hat{V} \right| \psi \right\rangle, \tag{2.33}$$

$$F[n_0] + \left\langle \psi_0 \left| \hat{V} \right| \psi_0 \right\rangle \; < \; F[n] + \left\langle \psi \left| \hat{V} \right| \psi \right\rangle, \tag{2.34}$$

$$E[n_0] \; < \; E[n]. \tag{2.35}$$

Se o funcional $F[n]$ for conhecido, então minimizando a energia total do sistema dada por 2.30 em relação as variações na função da densidade $n(r)$, então será possível encontrar a densidade e energia do estado fundamental exata.

## 2.3 Equações de Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham publicaram um método de solução que fez com que a Teoria do Funcional da Densidade fosse usada intensivamente desde então. A ideia de Kohn-Sham é substituir a difícil interação de muitos corpos que obedece o hamiltoniano dado pela equação 2.9 por um sistema auxiliar que pode ser resolvido mais facilmente. O ansatz de Kohn-Sham foi assumir que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema interagente é igual a escolha de algum sistema não interagente. Essa abordagem nos leva as equações de partículas independentes para sistemas não interagentes que podem ser exatamente solúveis, com todos os termos complicados do sistema de muitos corpos em um funcional de exchange-correlação.

Da teoria de Hohenberg-Kohn, pode-se separar as interações de Coulomb do funcional universal $F[n]$, visto que elas são de longo alcance.

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} d^3r \; d^3r' + G[n], \tag{2.36}$$

tal que:

$$E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} d^3r \; d^3r' + G[n]. \tag{2.37}$$

Devemos notar que $G[n]$ também é um funcional universal. Esse funcional $G[n]$ pode ser escrito na forma:

$$G[n] = T_0[n] + E_{xc}[n], \tag{2.38}$$

onde $T_0[n]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade eletrônica $n(r)$ e $E_{xc}[n]$ contém a energia de exchange e energia de correlação de um sistema interagente com densidade $n(r)$. O termo $E_{xc}[n]$ contém a correção da energia cinética desse sistema.

O funcional energia obtido por Kohn-Sham é dado pela substituição da equação 2.38 em 2.37, dada por:

$$E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}d^3r\ d^3r' + T_0[n] + \int n(r)E_{xc}(n)d^3r, \quad (2.39)$$

onde o termo $T_0[n]$ é dado por:

$$T_0[n] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i \left| \frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle . \quad (2.40)$$

Minimizando o funcional $E[n]$ em relação a densidade eletrônica $n(r)$ com vínculo do número de partículas constantes, temos:

$$\delta\left(E[n] - \mu\left[\int n(r)d^3r - N\right]\right), \quad (2.41)$$

obtemos a minimização:

$$\int \delta n(r)\left\{\frac{\partial T_0}{\partial n} + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|}d^3r + v_{xc}[n] - \mu\right\} = 0, \quad (2.42)$$

onde $v_{xc}$ é o potencial de exchange-correlação dado por:

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}, \quad (2.43)$$

usando a equação 2.40 e a densidade eletrônica auxiliar:

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2 , \quad (2.44)$$

a solução da equação 2.42 satisfazendo as condições impostas pelas equações 2.15 e 2.44, pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula.

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[n]\right)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r), \quad (2.45)$$

onde $v^{KS}[n]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por:

$$v^{KS}[n] = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|}d^3r' + v_{xc}[n]. \quad (2.46)$$

A solução da equação 2.45 deve ser obtida através de um cálculo auto-consistente, pois o potencial efetivo de Kohn-Sham é um funcional da densidade eletrônica que depende das autofunções de Kohn-Sham. Na figura 2.1 mostramos um diagrama de auto-consistência para este modelo.

Devemos notar que para calcular $v^{KS}[n]$ precisamos determinar o funcional de exchange-

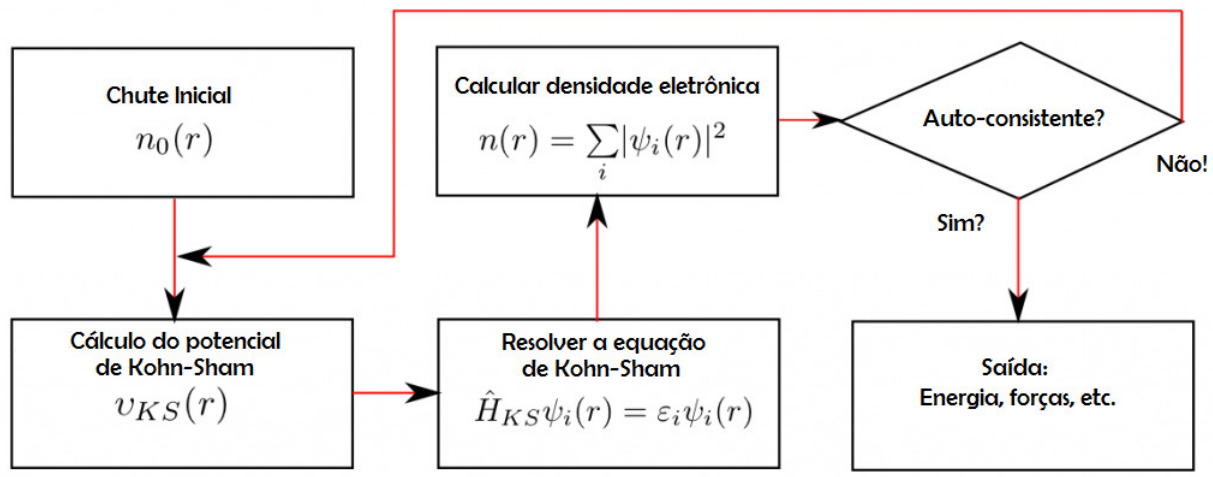



Figura 2.1: Esquema de resolução auto-consistente das equações de Kohn-Sham.

correlação. Existem diversas aproximações para esse termo como, por exemplo: LDA (Local Density Approximation) que tem seu funcional dependente exclusivamente da densidade nas coordenadas do local onde o funcional é calculado e GGA (Generalized Gradient Approximation) que também tem seu funcional dependente das densidades da coordenada mas também leva em conta o gradiente da densidade no ponto.

# Capítulo 3

# Teoria do Funcional da Densidade Tight-binding - DFTB

O método da Teoria do Funcional da Densidade é extremamente capaz de descrever com exatidão sistemas moleculares. No entanto, apesar de ser mais barato computacionalmente do que métodos tipo Hartree-Fock, o DFT esbarra no seu alto custo computacional quando o objetivo é descrever sistemas com mais do que poucas dezenas de átomos. Este fato nos deixa com uma necessidade de utilizar outros métodos de aproximação que sejam capazes de simular sistemas de grande escala, da ordem de centenas ou milhares de átomos com um custo computacional não proibitivo.

A aplicação da aproximação *tight-binding* para calcular a estrutura eletrônica de sistemas atômicos e moleculares começou com o trabalho publicado por Slater e Koster[18] em 1954 que tratava de um problema com potencial periódico. A partir desse momento cresceu o interesse pelo método e ele tem sido melhorado e usado intensivamente nas últimas décadas. A ideia de Slater-Koster era descrever os autoestados do hamiltoniano com a contribuição de um conjunto de orbitais atômicos e substituir o hamiltoniano por uma matriz onde os elementos dessa matriz dependessem apenas das distâncias entre os núcleos e da simetria dos orbitais.

O método de Slater-Koster foi concebido para calcular estrutura de bandas em sistemas periódicos, no entando, esse método foi generalizado para descrever também modelos atomísticos de sistemas finitos. A transição para o modelo atomístico foi tratada por Goringe et al[19], que discutiram as condições exigidas para se descrever esse tipo de modelo com sucesso.

A primeira condição é que os elementos da matriz devem ter dependência da distância interatômica. Se considerarmos o caso das estruturas de bandas, devemos somente saber os elementos de matriz para valores discretos da distância. Froyen e Harrison[20] propuseram que a distância interatômica estava relacionada com os elementos do hamiltoniano por um fator $1/r^2$, resolvendo então a primeira exigência.

A segunda condição é obter uma expressão para energia total, ao invés de apenas

as energias da estrutura de bandas. Chadi[21] propôs que a energia total $E$ do sistema pudesse ser escrita como a soma de duas contribuições,

$$E = E_{band} + E_{rep}, \tag{3.1}$$

onde $E_{band}$ é a contribuição da soma sobre todas as energias dos orbitais ocupados, obtidos no procedimento de diagonalização da matriz do hamiltoniano parametrizado, e $E_{rep}$ é a contribuição dos termos repulsivos, que pode ser obtida pela soma dos termos entre pares atômicos formado por N átomos,

$$E_{rep} = \sum_{\alpha,\beta}^{N} U_{\alpha\beta}. \tag{3.2}$$

A terceira condição é que exista a possibilidade de derivar as forças atômicas a partir da energia total. Essa é uma exigência muito importante e útil, tanto para otimizar a geometria da estrutura estudada quanto para realizar simulações de dinâmica molecular (MD). Apenas o termo $E_{rep}$ é diferenciável sem problemas, enquanto que $E_{band}$, por depender do método de construção da matriz hamiltoniana, pode ser problemática.

O método DFTB atende perfeitamente as três condições descritas com a vantagem de não precisar de parametrização empírica, já que as matrizes do hamiltoniano e de sobreposição são calculadas usando orbitais atômicos que podem ser obtidos via DFT.

Descrevemos a seguir os métodos DFTB e SCC-DFTB utilizando como base os trabalhos de Porezag et al[7], Seifert et al[22, 23], Elstner et al[24], e o trabalho de revisão de Oliveira et al[8].

## 3.1 Método Tight-Binding

Como vimos anteriormente, na teoria do DFT, a energia total do sistema de M núcleos e N elétrons é expressa como um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$. Lembrando da equação 2.44 onde utilizamos os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i$ podemos escrever a energia após o método iterativo como:

$$\begin{aligned} E[n] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \frac{1}{2}\int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \right| \psi_i \right\rangle \\ + E_{xc}[n] + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Segundo as ideias de Foulkes e Haydock[25], a densidade eletrônica pode ser escrita

como uma densidade $n_0$ de referência mais uma pequena flutuação $\delta n$,

$$n(r) = n_0 + \delta n. \tag{3.4}$$

Podemos aplicar a densidade eletrônica descrita na equação 3.4 em 3.3 :

$$\begin{aligned} E[n_0+\delta n] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \frac{1}{2}\int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ - \frac{1}{2}\int\int \frac{n(r')(n_0+\delta n)}{|r-r'|} d^3r d^3r' - \int v_{xc}[n_0](n_0+\delta n) d^3r \\ + \frac{1}{2}\int\int \frac{\delta n(r')(n_0+\delta n)}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n_0+\delta n] + E_{NN}, \end{aligned} \tag{3.5}$$

onde o segundo termo da equação 3.5 é a correção da contagem dupla de elétrons referente aos termos de coulomb, o terceiro faz a correção da nova contribuição do termo de exchange-correlação, o quarto termo vem da separação da energia de coulomb em uma parte relacionada a $n_0$ e outra a $\delta n$, e $E_{NN}$ é o termo de repulsão entre os núcleos.

Subsequentemente, o termo $E_{xc}[n_0+\delta n]$ pode ser expandido em série de taylor, até os termos de segunda ordem:

$$E_{xc}[n_0+\delta n] = E_{xc}[n_0] + \int \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}|_{n_0} \delta n d^3r + \frac{1}{2}\int\int \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n \partial n'}|_{n_0} \delta n \delta n' d^3r d^3r'. \tag{3.6}$$

Substituindo a equação 3.6 em 3.5 e usando a definição para o potencial de exchange-correlação dada pela equação 2.43, temos:

$$\begin{aligned} E[n_0+\delta n] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \frac{1}{2}\int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ - \frac{1}{2}\int\int \frac{n_0(r')n_0(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n_0] - \int v_{xc}[n_0] n_0(r) d^3r + E_{NN} \\ + \frac{1}{2}\int\int \left( \frac{\delta n(r)\delta n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n \partial n'}|_{n_0} \right) d^3r d^3r'. \end{aligned} \tag{3.7}$$

A partir da equação 3.7 é possível identificar três termos importantes que conjuntamente compõem o método DFTB. O primeiro termo é o hamiltoniano de referência que é dependente apenas da densidade eletrônica $n_0$,

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \frac{1}{2}\int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[n_0]. \tag{3.8}$$

A soma de todos os estados $\psi_i$ ocupados do valor esperado do hamiltoniano $\hat{H}^0$ é a

energia de banda $E_{band}$ que citamos na equação 3.1, que é o primeiro termo da equação 3.7. Os termos na segunda linha da equação 3.7 definem a contribuição da parte repulsiva da energia total,

$$E_{rep}[n_0] = -\frac{1}{2}\int\int \frac{n_0(r')n_0(r)}{|r-r'|}d^3rd^3r' + E_{xc}[n_0] - \int v_{xc}[n_0]n_0(r)d^3r + E_{NN}. \tag{3.9}$$

Podemos observar que esse termo também só depende da densidade eletrônica de referência.

O último termo da equação 3.7 inclui a correção relacionada com as flutuações na densidade eletrônica:

$$E_{2nd}[n_0, \delta n] = \frac{1}{2}\int\int \left(\frac{\delta n(r)\delta n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n \partial n'}|_{n_0}\right) d^3rd^3r'. \tag{3.10}$$

Sendo assim a equação 3.7 pode ser reescrita como:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i \left| \hat{H}^0 \right| \psi_i \right\rangle + E_{rep}[n_0] + E_{2nd}[n_0, \delta n]. \tag{3.11}$$

A fim de obtermos uma boa estimativa da densidade eletrônica de referência, $n_0$ é escrito como uma superposição da densidade eletrônica atômica neutra centrada nos núcleos $\alpha$,

$$n_0(r) = \sum_{\alpha=1}^{M} n_0^{\alpha}(r_\alpha), \quad r_\alpha = r - R_\alpha. \tag{3.12}$$

Com essa aproximação é assegurado que $E_{rep}$ não dependerá da flutuação da densidade eletrônica e garante que o termo de Coulomb não terá contribuição das interações de longo alcance devido a neutralidade das densidades eletrônicas dos átomos.

Nessas condições $E_{rep}$ pode ser expandido como,

$$E_{rep} = \sum_{\alpha=1}^{M} E_{rep}(n_0^{\alpha}) + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M} \left(E_{rep}[n_0^{\alpha} + n_0^{\beta}] - E_{rep}[n_0^{\alpha}] - E_{rep}[n_0^{\beta}]\right) + \dots . \tag{3.13}$$

As contribuições de 3 ou mais centros são muito pequenas e podem ser desprezadas. Essa aproximação pode também ser justificada pela blindagem coulombiana, isto é, como $n_0^{\alpha}$ é a densidade eletrônica de um átomo neutro, os termos da interação elétron-elétron para mais de dois centros são cancelados pela interação núcleo-núcleo.

Devido a essa blindagem dos termos de mais de dois centros, as contribuições de dois centros passam a ser de curto-alcance. Entretanto a energia de repulsão não vai a zero para longas distâncias, ao invés disso ela decai para um valor constante dado pelas

contribuições atômicas:

$$\lim_{R_{\alpha\beta}\to\infty} E_{rep}[n_0] = \sum_{\alpha=1}^{M} E_{rep}[n_0^\alpha]. \tag{3.14}$$

Dessa forma, o termo constante faz com que $E_{rep}$ seja dependente apenas das contribuições de dois centros:

$$E_{rep}[n_0] \approx \sum_{\alpha=1}^{M} U[n_0^\alpha, n_0^\beta]. \tag{3.15}$$

Mesmo sendo possível calcular $E_{rep}$ para valores conhecidos de $n_0^\alpha$, é mais conveniente ajustá-lo a resultados de primeiros princípios. $E_{rep}$ é ajustado pela diferença entre a energia do DFT e $E_{band}$ em função da distância interatômica $R_{\alpha\beta}$ usando uma estrutura de referência conveniente:

$$E_{rep}[n_0] \equiv E_{rep}(R_{\alpha\beta}) = E_{DFT}(R_{\alpha\beta}) - E_{band}(R_{\alpha\beta}). \tag{3.16}$$

O valor de $E_{band}$ pode ser calculado pelos autovalores $\epsilon_i$ obtidos na diagonalização da matriz do hamiltoniano, que nos leva a :

$$E_{band} = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i. \tag{3.17}$$

O valor de $E_{rep}$ normalmente é ajustado a uma função polinomial ou a uma série spline.

Baseado no tratamento dado até agora, podemos formular o modelo do DFTB.

## 3.2 DFTB com cargas não auto-consistentes (non-SCC)

No método DFTB não auto-consistente[7], o termo de segunda ordem $E_{2nd}$ dado pela equação 3.11 é desprezado. Dessa forma o cálculo da energia total não depende da flutuação da densidade de carga $\delta n$ e portanto não é necessário resolver as equações de Kohn-Sham iterativamente.

No método tight-binding nós consideramos apenas os elétrons na banda de valência, visto que a energia de repulsão já contém todos os efeitos dos elétrons no núcleo. Como tight-binding considera os elétrons fortemente ligados ao núcleo, nós usamos uma base mínima. No caso do DFTB, os orbitais de Kohn-Sham são representados como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) centrados nos núcleos. Designando $\phi_\mu$ a função da base e os coeficientes de expansão $C_\mu^i$ podemos escrever os orbitais de Kohn-

Sham da seguinte forma:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu}^{N} C_{\mu}^{i} \phi_{\mu}(r - R_{\alpha}). \tag{3.18}$$

Quando falamos de base mínima nos referimos em ter somente uma função radial para cada estado do momento angular: um para s, três para p, cinco para d e assim por diante.

Com essa expansão a energia da estrutura de banda apresentada na equação 3.11 se torna:

$$E_{band} = \sum_{i=1}^{N} C_{\mu}^{i*} C_{\nu} H_{\mu\nu}^{0}, \tag{3.19}$$

onde

$$H_{\mu\nu}^{0} = \left\langle \phi_{\mu} \left| H^{0} \right| \phi_{\nu} \right\rangle. \tag{3.20}$$

O formalismo tight-binding é adotado por aceitar os elementos de matriz $H_{\mu\nu}^{0}$ por si só como parâmetros principais do método.

A partir deste modelo LCAO (da sigla em inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals*) obtemos, após a diagonalização, a equação secular:

$$\sum C_{\mu}^{i} \left( H_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu} \right) = 0, \tag{3.21}$$

onde $S_{\mu\nu}$ é a matriz de superposição definida como:

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \right\rangle. \tag{3.22}$$

Onde o segundo termo da equação 3.11, $E_{rep}$ pode ser reescrito com as equações 2.46 e 3.18,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N} f_i \left\langle \psi_i \left| \hat{H}^{0} \right| \psi_i \right\rangle &= \sum_{i=1}^{N} f_i \sum_{\mu,\nu}^{M} C_{\mu}^{i} C_{\nu}^{i} \left\langle \phi_{\mu} \left| \hat{T} + v_{KS}[n_0] \right| \phi_{\nu} \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N} f_i \sum_{\mu,\nu}^{M} C_{\mu}^{i} C_{\nu}^{i} H_{\mu\nu}^{0}. \end{aligned} \tag{3.23}$$

Para restringirmos o método LCAO aos elétrons de valência somente, é necessário assegudar a ortogonalidade das funções da base dos estados com relação aos núcleos dos átomos restantes. Utilizando orbitais atômicos como funções da base, a ortogonalidade entre as funções do núcleo e de valência no mesmo centro atômico já está assegurada. Fazendo uso da notação Oliveira e colaboradores, $|\phi)$ é uma função de base não ortogonalizada e $\left|\phi_c^{\beta}\right)$ é a função da base do núcleo do átomo $\beta$. A função ortogonalizada de $|\phi)$

é:

$$|\phi_\mu\rangle = |\phi_\mu) - \sum_{\beta\neq\alpha}\sum \left|\phi_c^\beta\right) \left(\phi_c^\beta|\phi_\mu\right), \mu \; \forall \; \alpha. \tag{3.24}$$

Utilizando essa função ortogonalizada a equação 3.23 se transforma em:

$$\sum_{i=1}^{N} f_i \left\langle \psi_i \left| \hat{H}^0 \right| \psi_i \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} f_i \sum_{\mu,\nu}^{M} C_\mu^i C_\nu^i \left( \phi_\mu \left| \hat{T} + v_{KS}[n_0] - \sum_{\beta}^{M}\sum_{c} \left|\phi_c^\beta\right) \epsilon_c^\beta \left(\phi_c^\beta|\phi_\nu\right) \right| \phi_\nu \right), \tag{3.25}$$

onde $\epsilon_c^\beta$ é o autovalor do estado $c$ no átomo $\beta$. O potencial de Kohn-Sham e a correção dos núcleos na equação 3.25 podem ser interpretados como um pseudo-potencial. Lembrando da equação 2.21 podemos escrever $v_{KS}$ como a soma de potenciais $V_\alpha$ centrados nos átomos,

$$v_{KS}[n_0] = \sum_{\alpha}^{M} V_\alpha(r_\alpha), \tag{3.26}$$

e usando a equação 3.25, o potencial de Kohn-Sham é transformado em pseudo-potencial para todos os átomos do sistema, com exceção aos átomos que pertencem a $\phi_\mu$ e $\phi_\nu$.

O pseudo-potencial aparece nos termos de três centros e nos termos de dois centros, nos quais os orbitais de valência pertencem ao mesmo átomo. As contribuições desse pseudo-potencial são muito pequenas se compararmos com as do potencial completo e podem ser desprezadas.

Deste modo os elementos da matriz do hamiltoniano são definidos como:

$$H^0_{\mu\nu} = \left( \phi_\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla_\nu^2 + V_\alpha + (1-\delta_{\mu\nu})V_\beta \right| \phi_\nu \right), \mu \; \in \{\alpha\}, \; \nu \; \in \{\beta\}, \tag{3.27}$$

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

Em 1998, Elstner e colaboradores apresentaram um método alternativo para derivar o método DFTB utilizando a expansão de segunda ordem da energia total do DFT com respeito a densidade de elétrons. Como resultado os elementos da matriz do hamiltoniano podem ser calculados como uma superposição de densidade que é idêntica a equação 3.27 exceto para as contribuições do potencial de exchange-correlação. Devido a não linearidade de $v_{xc}$, o potencial de Kohn-Sham não pode ser descrito como uma soma dos potencias de referência, mas da seguinte forma:

$$V_\alpha(r_\alpha) + V_\beta(r_\beta) = V[n_\alpha^0 + n_\beta^0]. \tag{3.28}$$

Fazendo com que, ao invés de sobrepor os potenciais atômicos, sobrepomos as densidades eletrônicas para calcular as contribuições dos potenciais nas matrizes de dois centros obtendo:

$$H^0_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2_\nu + V_{KS}[n^0_\alpha + n^0_\beta] \right| \phi_\nu \right\rangle . \tag{3.29}$$

Tanto a abordagem 3.27 quanto a 3.29 foram amplamente usadas no passado, a superposição de potenciais foi a mais popular para cálculos non-SCC e a superposição da densidade amplamente usada no método SCC-DFTB, que será descrito na próxima seção.

Sabendo disso, é possível determinar os elementos de matriz do hamiltoniano $H^0_{\mu\nu}$. Para os elementos da diagonal a energia do átomo livre é escolhida, o que assegura corretamente os limites de dissociação. os elementos de matriz são descritos a seguir

$$H^0_{\mu\nu} = \begin{cases} \epsilon^{\text{átomo livre}}_\mu, \ \mu = \nu \\ \left\langle \phi_\mu \left| \hat{T} + v_{KS}[n^\alpha_0 + n^\beta_0] \right| \phi_\nu \right\rangle, \ \mu \in \{\alpha\}, \ \nu \in \{\beta\}, \alpha \neq \beta \\ 0, \ \text{caso contrário} \end{cases} \tag{3.30}$$

onde $\alpha$ e $\beta$ representam os átomos nos quais os orbitais $\phi_\mu$ e $\phi_\nu$ e os potenciais estão centrados, e apenas os elementos de matriz de dois centros são calculados explicitamente, assim como os elementos de matriz de superposição $S_{\mu\nu}$.

A base $\phi_\nu$ são orbitais atômicos do tipo Slater que são utilizados na solução da equação de Schröedinger:

$$\left[ \hat{T} + v_{KS}[n^\alpha_0] + \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \phi_\nu(r) = \epsilon_\nu \phi_\nu(r). \tag{3.31}$$

O potencial $(r/r_0)^2$ faz a contração dos orbitais atômicos $\phi_\nu$, resultando em um bom conjunto para estudar sistemas periódicos e moléculas livres. Os valores para o parâmetro $r_0$ são normalmente escolhidos como algo entre $1.85r_{cov}$ e $2r_{cov}$, onde $r_{cov}$ é o raio covalente do átomo em questão.

Utilizando $\phi_\nu$ e $n^\alpha_0$ os elementos da matriz do hamiltoniano e de superposição podem ser calculados e tabulados em função da distância entre pares atômicos, com isso não é necessário recalcular nenhuma integral durante os procedimentos de otimização de geometria ou dinâmica molecular.

E como o terceiro requerimento exigia, uma expressão analítica para as forças atômicas pode ser derivada da energia total com respeito as coordenadas espaciais,

$$F_\alpha = -\sum_i^N \sum_{\mu,\nu}^M C^i_\mu C^i_\nu \left[ \frac{\partial H^0_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} - \epsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} \right] - \frac{\partial E_{rep}}{\partial R_\alpha}. \tag{3.32}$$

Com essa aproximação satisfazemos todos os requerimentos para a aproximação atomística *tight-binding*.

Este método non-SCC DFTB, tem sido aplicado com sucesso em vários problemas de diferentes sistemas e materiais. Entre eles estruturas de carbono, silício e germânio, superfícies de nitreto de carbono e boro, e GaAs.

## 3.3 DFTB com cargas auto-consistentes (SCC)

Se ocorrer uma variação de carga no sistema, o método DFTB non-SCC não descreverá adequadamente suas propriedades eletrônicas. Esta dificuldade ocorre especialmente para moléculas heteronucleares e materiais polares, fazendo com que, em geral, o non-SCC DFTB descreva com boa qualidade apenas sistemas que sejam homonucleares ou altamente iônicos. Quando as ligações químicas no sistema são controladas pelo balanço de cargas, o método padrão se torna impróprio.

Para obtermos uma melhor descrição dos sistemas eletrônicos e aumentar a transferabilidade do DFTB nos casos em que a interação de Coulomb e longo alcance são significativas, o método foi melhorado dando origem a um novo esquema de tratamento, conhecido como DFTB com correção de cargas auto-consistentes (SCC-DFTB). Neste novo método a densidade eletrônica é corrigida pela inclusão da contribuição do termo de segunda ordem na equação 3.11, que foi desprezada na seção anterior.

Para incluirmos a flutuação da densidade de forma simples e eficiente, de acordo com a aproximação *tight-binding*, $\delta n$ é escrito como uma superposição das contribuições dos átomos $\delta n_\alpha$, que decai rapidamente com a distância do centro atômico correspondente,

$$\delta n = \sum_{\alpha}^{M} \delta n_\alpha, \tag{3.33}$$

onde cada contribuição atômica pode ser simplificada com a aproximação monopolar:

$$\begin{aligned} \delta n_\alpha &= \sum_{l,m} K_{m,l} F^{\alpha}_{m,l}(|r - R_\alpha|) Y_{l,m}\left(\frac{r - R_\alpha}{|r - R_\alpha|}\right) \\ &\approx \Delta q_\alpha F^{\alpha}_{00}\left(|r - R_\alpha|\right) Y_{00}, \end{aligned} \tag{3.34}$$

onde $F^{\alpha}_{m,l}$ é a dependência radial normalizada da flutuação da densidade de carga no átomo $\alpha$ para o momento angular correspondente. $\Delta q$ é a carga de Mulliken, que é a diferença entre a população atômica de Mulliken $q_\alpha$ e o número de elétrons de valência do átomo neutro livre $q^0_\alpha$: $\Delta q_\alpha = q^0_\alpha - q_\alpha$; em outras palavras, os efeitos da transferência de carga são incluídos, mas as mudanças na forma da densidade eletrônica são desprezadas.

A equação 3.10 então, se torna:

$$E_{2nd} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}^{M} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \int\int \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n \partial n'} \mid_{n_0} \right) F_{00}^{\alpha} F_{00}^{\beta} Y_{00}^{2} dr dr', \tag{3.35}$$

e fazemos,

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int\int \left( \frac{1}{|r-r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n \partial n'} \mid_{n_0} \right) F_{00}^{\alpha} F_{00}^{\beta} Y_{00}^{2} dr dr', \tag{3.36}$$

para facilitar nosso trabalho.

Para resolvermos a equação 3.35 precisamos analisar $\gamma_{\alpha\beta}$. Nos casos limites onde a separação atômica é muito grande ($|R_\alpha - R_\beta| = |r - r'| \to \infty$), o método GGA-DFT indica que o termo de exchange-correlação vai para zero e $\gamma_{\alpha\beta}$ descreve a interação de duas densidades eletrônicas normalizadas, ficando assim:

$$E_{2nd} \approx \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}^{M} \frac{\Delta q_\alpha \Delta q_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}. \tag{3.37}$$

No caso em que a distância interatômica tende a zero ($|R_\alpha - R_\beta| = |r - r'| \to 0$), $\gamma_{\alpha\beta}$ descreve a interação elétron-elétron no interior do átomo $\alpha$ e pode ser relacionado com a dureza química $\eta_\alpha$, ou parâmetro de Hubbard $\gamma_{\alpha\alpha} = 2\eta_\alpha = U_\alpha$. A dureza pode ser calculada usando a diferença entre o potencial de ionização $I_\alpha$ e a afinidade eletrônica $A_\alpha$ do átomo $\alpha$: $2\eta_\alpha = I_\alpha - A_\alpha$. Para calcular esses parâmetros normalmente é necessário a recorrer a métodos teóricos com DFT, pois existem restrições experimentais para obtê-los, devido a falta de validação experimental da afinidade eletrônica dos elementos correspondentes e a não existência de vários ânions. Aplicando o teorema de Janak[26] é possível calcular a dureza atômica através da derivada da energia do orbital HOMO, com relação ao número de ocupação

$$\eta_\alpha = \frac{\partial \epsilon_{\alpha,HOMO}}{\partial n_{\alpha,HOMO}} = \frac{1}{2} U_\alpha. \tag{3.38}$$

Partindo da aproximação de monopolo, $U_\alpha$ pode ser calculada usando DFT, como a segunda derivada da energia total atômica com relação a sua carga atômica:

$$E_{2nd} \approx \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E_\alpha[n_0]}{\partial q_\alpha^2}\Delta q_\alpha^2 = \frac{1}{2} U_\alpha \Delta q_\alpha^2. \tag{3.39}$$

A flutuação da densidade $\delta n_0$ é aproximada como uma densidade eletrônica esférica que assume um decaimento exponencial:

$$n_0(r) = \frac{\tau_\alpha}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |r - R_\alpha|}. \tag{3.40}$$

Essa expressão é usada com o intuito de se reproduzir um sistema em todas as escalas

e manter consistente com a aproximação anterior. O decaimento exponencial da equação 3.40 é assumido de acordo com os orbitais de Slater usados para resolver as equações de Kohn-Sham.

Omitindo a contribuição de segunda ordem de $E_{xc}$ na equação 3.35, obtemos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int\int \frac{1}{|r-r'|}\left(\frac{\tau_\alpha^3}{8\pi}\right)\left(e^{-\tau_\alpha|r-R_\alpha|}\right)\left(\frac{\tau_\beta^3}{8\pi}\right)\left(e^{-\tau_\beta|r-R_\beta|}\right)drdr'. \tag{3.41}$$

A integração sobre $r'$ nos dá:

$$\int\left[\frac{1}{|r-R_\alpha|} - \left(\frac{\tau_\alpha}{2} + \frac{1}{|r-R_\alpha|}\right)\right]\left(\frac{\tau_\beta^3}{8\pi}\right)\left(e^{-\tau_\beta|r-R_\beta|}\right)dr. \tag{3.42}$$

Fazendo $R = |R_\alpha - R_\beta|$, e após algumas transformações de coordenadas, temos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{R} - s\left(\tau_\alpha, \tau_\beta, R\right), \tag{3.43}$$

onde $s$ é uma função de curto alcance, com decaimento exponencial, e no limite de $R \to 0$ temos:

$$\lim_{R\to 0} s\left(\tau_\alpha, \tau_\beta, R\right) = \frac{5}{16}\tau_\alpha + \frac{1}{R}. \tag{3.44}$$

Uma vez assumido que a contribuição de segunda ordem pode ser aproximada pelo parâmetro de Hubbard quando $R = 0$, de acordo com a equação 3.39, os expoentes da equação 3.44 podem ser obtidos:

$$\tau_\alpha = \frac{16}{5}U_\alpha. \tag{3.45}$$

Esse resultado pode ser interpretado notando que elementos com dureza química alta tendem a ter funções de onda localizadas. A dureza química para átomos não polarizados é a derivada do seu orbital molecular de mais alta energia em função do número de ocupação. A dureza química deve ser calculada com métodos *ab initio*, consequentemente inclui-se a influência da contribuição de segunda ordem do termo $E_{xc}$ na expressão de $\gamma_{\alpha\beta}$ para curtas distâncias nos locais de maior importância. No limite de longas distâncias inter-atômicas, $\gamma_{\alpha\beta} \to 1/R$ e representa a interação de Coulomb entre dois pontos de carga $\Delta q_\alpha$ e $\Delta q_\beta$. Isso leva em conta o fato de que a longas distâncias a contribuição do termo de exchange-correlação vai a zero na aproximação da densidade local (LDA). Em sistemas periódicos, o termo de longo alcance pode ser calculado pela técnica padrão de Ewald, ao passo que a parte de curto alcance de $s$ decai exponencialmente e pode ser somada sobre um número pequeno de células unitárias. Consequentemente a equação (3.43) é uma expressão bem definida para sistemas periódicos.

Finalmente, a energia total do DFT foi convenientemente transferida para dentro do

formalismo SCC-DFTB, descrita pela equação abaixo:

$$E_{SCC} = \sum_{i=1}^{N} f_i \left\langle \psi_i \left| \hat{H}^0 \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^{M} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep}, \tag{3.46}$$

onde $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}\left(U_\alpha, U_\beta, |R_\alpha - R_\beta|\right)$. Como foi discutido antes, a contribuição devido a $\hat{H}^0$ depende somente de $n_0$ e é exatamente a mesma que no formalismo non-SCC. No entendo, como as cargas atômicas dependem da função de onda de uma partícula $\psi_i$, o procedimento auto consistente é necessário para achar o mínimo da equação 3.46.

O princípio variacional pode ser aplicado na equação 3.46 e a análise das cargas de Mulliken pode ser usado para se estimar as flutuações de carga $\Delta q_\alpha$,

$$q_\alpha = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} f_i \sum_{\mu\in\alpha}^{M} \sum_{\nu}^{M} \left( C_\mu^{i*} C_\nu^i S_{\mu\nu} + C_\nu^{i*} C_\mu^i S_{\nu\mu} \right), \tag{3.47}$$

e as equações seculares são obtidas de modo semelhante a equação (3.21), com os elementos modificados na matriz do hamiltoniano, ficamos com

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| \hat{H}^0 \right| \phi_\nu \right\rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\zeta}^{M} \left(\gamma_{\alpha\zeta} + \gamma_{\beta\zeta}\right) \Delta q_\zeta = \hat{H^0_{\mu\nu}} + \hat{H^1_{\mu\nu}}. \tag{3.48}$$

Os elementos da matriz $\hat{H^0_{\mu\nu}}$ e $S_{\mu\nu}$ são similares aos elementos de matriz correspondentes ao esquema non-SCC. A correção de segunda ordem devido as flutuações de carga é obtida ao introduzir os elementos $\hat{H^1_{\mu\nu}}$, que dependem das cargas de Mulliken, ao elemento de matriz $H_{\mu\nu}$. Como os elementos de matriz de superposição $S_{\mu\nu}$ se estende a alguns vizinhos próximos, as interações de muitas partículas são introduzidas.

Identicamente ao método non-SCC DFTB, o potencial repulsivo é determinado pela equação 3.16, para um sistema de referência. Como os efeitos da transferência de carga são neste momento explicitamente considerados, a transferabilidade de $E_{rep}$ é aumentada, se comparada a aproximação non-SCC.

Do mesmo modo que no DFTB padrão, uma expressão analítica para as forças atômicas pode ser derivada:

$$\begin{aligned} F_\alpha = &- \sum_{i}^{N} f_i \sum_{\mu,\nu}^{M} C_\mu^i C_\nu^i \left[ \frac{\partial H^0_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} - \left( \epsilon_i - \frac{H^1_{\mu\nu}}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} \right] \\ &- \Delta q_\alpha \sum_{\zeta}^{M} \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} \Delta q_\zeta - \frac{\partial E_{rep}}{\partial R_\alpha}, \end{aligned} \tag{3.49}$$

essa equação também pode ser utilizada para realizar otimização de geometria ou dinâmica molecular.

# Capítulo 4

# Campo de Força Reativo - Potencial ReaxFF

O potencial ReaxFF faz uma relação entre a distância interatômica e ordem de ligação, onde essa ordem de ligação tem relação direta com a energia de ligação. É um potencial generalizado no qual esse potencial tem dependência da ordem de ligação no qual as interações de van der Waals e Coulomb estão inclusas e suas curvas de reação são derivadas de cálculos de química quântica. Neste potencial o formalismo de força central é preservado, de forma que todos os pares atômicos tem interações não ligadas, para ter uma dissociação suave, e há também uma adição de pertubações locais para descrever moléculas mais complexas de forma precisa. A descrição do método a seguir é detalhada utilizando o trabalho de van Duin, Goddard III e colaboradores [9]

## 4.1 Campo de Força

De forma similar aos campos de força não reativos (por exemplo, Amber), o campo de força reativo particiona a energia do sistema em várias contribuições parciais de energia, como mostrado na equação (4.1).

$$E_{sistema} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (4.1)$$

Abaixo descrevemos as funções da energia potencial associadas com cada uma das contribuições parciais da energia.

### 4.1.1 Ordem de ligação e Energia de ligação

A hipótese fundamental do ReaxFF é que a ordem de ligação $BO'_{ij}$ entre um par de átomos pode ser obtida diretamente a partir da distância interatômica $r_{ij}$ como mostrado

na equação (4.2).Essa equação consiste em três termos exponenciais: (1) as ligações sigma ($p_{bo,1}$ e $p_{bo,2}$) que tem valores abaixo de 1.4Åmas pode ser negligenciável quando acima de 2.5Å; (2) as primeiras ligações pi ($p_{bo,3}$ e $p_{bo,4}$) que tem valores abaixo de 1.2 Åmas pode ser negligenciável quando acima de 1.75 Å; (1) as segundas ligações pi ($p_{bo,5}$ e $p_{bo,6}$) que tem valores abaixo de 1.0 Åmas pode ser negligenciável quando acima de 1.4 Å.

Essa consideração leva as ligações entre carbonos terem uma ordem de ligação máxima de valor 3. Para ligações carbono-hidrogênio e hidrogênio-hidrogênio apenas a contribuição devido as ligações sigma são considerada, levando a uma ordem de ligação máxima de valor 1.

$$BO'_{ij} = exp\left[p_{bo,1}\cdot\left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^{p_{bo,2}}\right] + exp\left[p_{bo,3}\cdot\left(\frac{r^{\pi}_{ij}}{r_0}\right)^{p_{bo,4}}\right] + exp\left[p_{bo,5}\cdot\left(\frac{r^{\pi\pi}_{ij}}{r_0}\right)^{p_{bo,6}}\right] \quad (4.2)$$

A ordem de ligação $BO'_{ij}$ são corrigidas para sobrecoordenação (situação em que os átomos se ligam com outros átomos ultrapassando o limite imposto pela camada de valência) e ordem de ligação residual $1-3$ (pares ligantes) nos ângulos de valência usando as equações esquemáticas apresentadas em (4.3 até 4.8). Enquanto as correções na ordem de ligação $1-3$ descrito pelas equações (4.7) e (4.8) é aplicada a todas as ligações na molécula, a correção de sobrecoordenação (equações 4.4 até 4.6) é aplicada apenas a ligações contendo dois átomos de carbono. A ordem de ligação final de uma molécula é obtida multiplicando a ordem de ligação apresentado pela equação (4.2) pelos fatores de correção apresentados nas equações (4.3-4.8)

$$BO_{ij} = BO'_{ij}\cdot f_1\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right)\cdot f_4\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right)\cdot f_5\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right) \quad (4.3)$$

$$f_1\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right) = \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{Val_i + f_2\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right)}{Val_i + f_2\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right) + f_3\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right)} + \frac{Val_j + f_2\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right)}{Val_j + f_2\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right) + f_3\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right)}\right) \quad (4.4)$$

$$f_2\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right) = exp\left(-\lambda_1\cdot\Delta'_i\right) + exp\left(-\lambda_1\cdot\Delta'_j\right) \quad (4.5)$$

$$f_3\left(\Delta'_i,\Delta'_j\right) = \frac{1}{\lambda_2}\cdot\ln\left\{\frac{1}{2}\cdot\left[exp\left(-\lambda_2\cdot\Delta'_i\right) + exp\left(-\lambda_2\cdot\Delta'_j\right)\right]\right\} \quad (4.6)$$

$$f_4\left(\Delta'_i,BO'_{ij}\right) = \frac{1}{1+exp\left(-\lambda_3\cdot\left(\lambda_4\cdot BO'_{ij}\cdot BO'_{ij} - \Delta'_i\right) + \lambda_5\right)} \quad (4.7)$$

$$f_5\left(\Delta'_i,BO'_{ij}\right) = \frac{1}{1+exp\left(-\lambda_3\cdot\left(\lambda_4\cdot BO'_{ij}\cdot BO'_{ij} - \Delta'_i\right) + \lambda_5\right)} \quad (4.8)$$

Onde $\mathrm{Val}_i$ nas equações (4.3-4.8) é a valência do átomo $i$ ($\mathrm{Val}_i = 4$ para o carbono,$\mathrm{Val}_i = 1$ para o hidrogênio, por exemplo). $\Delta_i^{'}$ é o grau de desvio da soma das ordens de ligação não corrigidas no entorno do centro atômico a partir de sua valência $\mathrm{Val}_i$, como descrito pela equação (4.9).

$$\Delta_i^{'} = \sum_{j=1}^{\mathrm{nbond}} BO_{ij}^{'} - \mathrm{Val}_i \tag{4.9}$$

A equação (4.10) é usada para calcular as energias de ligação a partir da ordem de ligação corrigida $BO_{ij}$.

$$E_{bond} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot exp\left[p_{be,1}\left(1 - BO_{ij}^{p_{be,1}}\right)\right] \tag{4.10}$$

### 4.1.2 Sobrecoordenação e subcoordenação do átomo

Da teoria de valência de ligação nós sabemos que a ordem de ligação total do carbono não deve exceder 4 e que no caso do hidrogênio não pode exceder 1, exceto em casos de hipervalentes. No entanto mesmo após a correção da ordem de ligação original $BO_{ij}^{'}$ um grau de sobrecoordenação ainda pode existir na molécula. Para tratar esse problema é adicionado um termo de penalidade de sobrecoordenação ao termo do campo de força.

#### 4.1.2.1 Sobrecoordenação

Para um átomo sobrecoordenado ($\Delta_i$>0), a equação (4.11) impõe uma energia de penalidade no sistema. A forma da equação (4.11), assegura que $E_{over}$ irá rapidamente para zero para sistemas subcoordenados ($\Delta_i < 0$). $\Delta_i$ é calculado usando equação (4.9), usando a ordem de ligação corrigida $BO_{ij}$ da equação (4.3) ao invés da ordem de ligação não corrigida da equação (4.2).

$$E_{over} = p_{over} \cdot \Delta_i \cdot \left(\frac{1}{1 + exp\left(\lambda_6 \cdot \Delta_i\right)}\right) \tag{4.11}$$

#### 4.1.2.2 Subcoordenação

Para um átomo subcoordenado ($\Delta_i < 0$), devemos levar em conta a contribuição energética gerada a partir da ressonância de elétrons $\pi$ entre centros atômicos subcoordenados que estão anexados. Este trabalho é feito pelas equações (4.12) e (4.13), onde $E_{under}$ somente é importante se as ligações entre os átomos subcoordenados $i$ e seus vizinhos subcoordenados $j$ tem parcialmente características de ligações $\pi$ ($BO_{ij,\pi} > 0$ como calculado nos últimos dois termos da equação 4.2).

$$E_{under} = -p_{under} \cdot \frac{1 - exp\left(\lambda_7 \cdot \Delta_i\right)}{1 + exp\left(-\lambda_8 \cdot \Delta_i\right)} \cdot f_6\left(BO_{ij}, \pi, \Delta_j\right) \tag{4.12}$$

$$f_6\left(BO_{ij},\pi,\Delta_j\right)=\frac{1}{1+\lambda_9\cdot exp\left(\lambda_{10}\cdot\sum_{j=1}^{neighbor(s)}\Delta_j\cdot BO_{ij,\pi}\right)} \tag{4.13}$$

### 4.1.3 Termos do ângulo de valência

Assim como para os termos de ligação, é importante que a contribuição energética dos termos dos ângulos de valência vá a zero quando a ordem de ligação dos ângulos de valência vai a zero. As equações (4.14 até 4.18) são usadas para calcular a contribuição da energia do ângulo de valência. Utilizamos a forma dependente da ordem de ligação na equação (4.14) para calcular a energia associada com desvios no ângulo de valência $\Theta_{ijk}$ a partir de seu valor de equilíbrio $\Theta_o$. O termo $f_7(BO)$ como descrito na equação (4.15) garante que a contribuição da energia do ângulo de valência desaparece de forma suave durante a dissociação da ligação. A equação (4.16) lida com os efeitos de sobre/subcoordenação no átomo central $j$ na energia do ângulo de valência. O ângulo de equilíbrio $\Theta_o$ para $\Theta_{ijk}$ depende da soma da ordem de ligação $\pi$ (SBO - Sum Bond Orders) no entorno do átomo central $j$ como descrito na equação (4.17 e 4.18). Assim, o ângulo de equilíbrio muda de 109.47° para uma hibridização $sp^3$ (ligação $\pi$=0) a 120° para hibridização $sp^2$ (ligação $\pi$=1) a 180° para $sp$ (ligação $\pi$=2) baseado na geometria do átomo central $j$ e seus vizinhos. Para incluir o efeito das ligações $\pi$ no átomo central $j$, as equações (4.17 até 4.18) levam em conta os efeitos de sobre- e sub-coordenação no átomo central $j$ ($\Delta_j$ no ângulo de valência de equilíbrio, incluindo a influência de um par de elétrons isolados. A forma funcional das equações (4.17 até 4.18) é designado a evitar singularidades quando $SBO=0$ e $SBO=2$. Os ângulos nas equações (4.14 até 4.18) estão em radianos.

$$E_{val}=f_7\left(BO_{ij}\right)\cdot f_7\left(BO_{jk}\right)\cdot f_8\left(\Delta_j\right)\cdot\left\{k_a-k_a exp\left[-k_b\left(\Theta_o-\Theta_{ijk}\right)^2\right]\right\} \tag{4.14}$$

$$f_7\left(BO_{ij}\right)=1-exp\left(-\lambda_{11}\cdot BO_{ij}^{\lambda_{12}}\right) \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned} f_8\left(\Delta_j\right)=&\frac{2+exp\left(-\lambda_{13}\cdot\Delta_j\right)}{1+exp\left(-\lambda_{13}\cdot\Delta_j\right)+exp\left(-p_{v,1}\cdot\Delta_j\right)}\cdot\\ &\left[\lambda_{14}-\left(\lambda_{14}-1\right)\cdot\frac{2+exp\left(-\lambda_{15}\cdot\Delta_j\right)}{1+exp\left(-\lambda_{15}\cdot\Delta_j\right)+exp\left(-p_{v,2}\cdot\Delta_j\right)}\right] \end{aligned} \tag{4.16}$$

$$SBO=\Delta_j-2\cdot\left\{1-exp\left[-5\cdot\left(\frac{1}{2}\Delta_j\right)^{\lambda_{16}}\right]\right\}+\sum_{n=1}^{neighbors(j)}BO_{jn,\pi} \tag{4.17}$$

$$
\begin{aligned}
&\Delta_{j,2} = \Delta_j \quad \text{se} \quad \Delta_j < 0 \\
&\Delta_{j,2} = 0 \quad \text{se} \quad \Delta_j \geq 0 \\
&SBO2 = 0 \quad \text{se} \quad SBO \leq 0 \\
&SBO2 = SBO^{\lambda_{17}} \quad \text{se} \quad 0 < SBO < 1 \\
&SBO2 = 2 - (2 - SBO)^{\lambda_{17}} \quad \text{se} \quad 1 < SBO < 2 \\
&SBO2 = 2 \quad \text{se} \quad SBO > 2 \\
&\Theta_0 = \pi - \Theta_{0,0} \cdot \{1 - exp\left[-\lambda_{18} \cdot (2 - SBO2)\right]\}
\end{aligned}
\tag{4.18}
$$

Para reproduzir a estabilidade de sistemas com duas ligações duplas dividindo um átomo em um ângulo de valência, uma energia adicional de penalidade é imposta para esses sistemas, dada pela equação (4.19). A equação (4.20) lida com os efeitos de sobre- e sub-coordenação no átomo central $j$ na energia de penalidade.

$$
E_{pen} = \lambda_{19} \cdot f_9\left(\Delta_j\right) \cdot exp\left[-\lambda_{20} \cdot \left(BO_{ij} - 2\right)^2\right] \cdot exp\left[-\lambda_{20} \cdot \left(BO_{jk} - 2\right)^2\right] \tag{4.19}
$$

$$
f_9\left(\Delta_j\right) = \frac{2 + exp\left(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j\right)}{1 + exp\left(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j\right) + exp\left(\lambda_{22} \cdot \Delta_j\right)} \tag{4.20}
$$

### 4.1.4 Ângulo de torção

Assim como os termos de ângulo é necessário assegurar a dependência da energia do ângulo de torção $\omega_{ijkl}$ levando em conta a condição de que $BO \to 0$ e $BO > 1$. Isso é feito pelas equações (4.21 a 4.23). O termo cosseno-$V_2$ na equação (4.21) depende da ordem de ligação da ligação central $BO_{jk}$. Nos ângulos de torção com uma ligação dupla central ($BO_{jk} = 2$) o termo $V_2$ é máximo. Se $BO_{jk}$ desvia de 2, a magnitude do termo $V_2$ diminui rapidamente. O termo dependente do ângulo de valência $\sin\Theta_{ijk} \cdot \sin\Theta_{jkl}$ na equação (4.21) assegura que a contribuição da energia de torção desaparece quando qualquer um dos ângulos de valência se aproximam de $\pi$.

$$
\begin{aligned}
E_{tors} = {} & f_{10}\left(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}\right) \cdot \sin\Theta_{ijk} \cdot \sin\Theta_{jkl} \cdot \\
& \left[\frac{1}{2}V_2 \cdot exp\left\{p_l\left(BO_{jk} - 3 + f_{11}\left(\Delta_j, \Delta_k\right)\right)^2\right\} \cdot \left(1 - \cos 2\omega_{ijkl}\right) + \frac{1}{2}V_3 \cdot \left(1 + \cos 3\omega_{ijkl}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{4.21}
$$

$$f_{10}\left(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}\right) = \left[1 - exp\left(-\lambda_{23} \cdot BO_{ij}\right)\right] \cdot \left[1 - exp\left(-\lambda_{23} \cdot BO_{jk}\right)\right] \cdot \left[1 - exp\left(-\lambda_{23} \cdot BO_{kl}\right)\right] \tag{4.22}$$

$$f_{11}\left(\Delta_j, \Delta_k\right) = \frac{2 + exp\left(-\lambda_{24} \cdot \left(\Delta_j + \Delta_k\right)\right)}{1 + exp\left(-\lambda_{24} \cdot \left(\Delta_j + \Delta_k\right)\right) + exp\left(\lambda_{25} \cdot \left(\Delta_j + \Delta_k\right)\right)} \tag{4.23}$$

Para evitar contribuições excessivas da torção no sistema contendo dois átomos sobre-coordenado com hibridização $sp^3$ ligados, como uma molécula de etano no qual a ligação central entre carbonos é reduzida de seu valor de equilíbrio, algo cerca de 1.52Åpara 1.35Å. A equação (4.23) reduz a influência de $BO_{jk}$ no termo $V_2$ na equação (4.21) quando um átomo $j$ e um átomo $k$ são sobre-coordenados ($\Delta_j > 0$ e $\Delta_k > 0$). Já a equação (4.22) descreve o suave desaparecimento da contribuição da energia ângulo de torção quando uma das ligações no ângulo de torção se dissocia.

### 4.1.5 Sistemas conjugados

Sistemas conjugados são sistemas em que se há alternância entre ligações simples e duplas/triplas em uma cadeia linear por exemplo. As equações (4.24) e (4.25) descrevem a contribuição dos efeitos de conjugação na energia molecular. A máxima contribuição da energia de conjugação é obtida quando sucessivas ligações tem ordem de ligação com valores de 1.5 como no benzeno e outros ciclos aromáticos.

$$E_{conj} = f_{12}\left(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}\right) \cdot \lambda_{26} \cdot \left[1 + \left(\cos^2 \omega_{ijkl} - 1\right) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl}\right] \tag{4.24}$$

$$f_{12} = exp\left[-\lambda_{27} \cdot \left(BO_{ij} - 1\frac{1}{2}\right)^2\right] \cdot exp\left[-\lambda_{27} \cdot \left(BO_{jk} - 1\frac{1}{2}\right)^2\right] \cdot exp\left[-\lambda_{27} \cdot \left(BO_{kl} - 1\frac{1}{2}\right)^2\right] \tag{4.25}$$

### 4.1.6 Interações não ligadas de van der Waals

Além das interações de valência que depende da superposição, existem interações repulsivas de curta distância interatômica devido ao princípio de Pauli e energias de atração a longas distâncias devido a dispersão. Essas interações, compostas das forças de van der Waals e Coulomb, são incluídas para todos os pares atômicos, assim evitando alterações estranhas na descrição da energia durante a dissociação das ligações. Para levar em conta as interações de van der Waals, utiliza-se o potencial de Morse com distância corrigida, apresentada nas equações (4.26 e 4.27); Isso inclui uma blindagem, onde evita-

se grandes repulsões entre átomos ligados (primeiros vizinhos) e átomos que dividem um ângulo de valência (segundos vizinhos).

$$E_{vdWaals} = D_{ij} \cdot \left\{ exp\left[ \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}\left(r_{ij}\right)}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} - 2 \cdot exp\left[ \frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}\left(r_{ij}\right)}{r_{vdW}} \right) \right] \quad (4.26)$$

$$f_{13}\left(r_{ij}\right) = \left[ r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left( \frac{1}{\lambda_W} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{\frac{1}{\lambda_{28}}} \quad (4.27)$$

### 4.1.7 Interações de Coulomb

Assim como nas interações de van der Waals, interações de Coulomb são levadas em conta para todos os pares de átomos. Para ajustar a superposição de orbitais entre átomos a pequenas distâncias um potencial de blindagem de Coulomb é utilizado.

$$E_{Coulomb} = C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[ r_{ij}^3 + \left( \frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}}} \quad (4.28)$$

As cargas atômicas podem ser calculadas utilizando o "Electron Equilibration Method"(EEM) [27]. Outro método bastante conhecido e é utilizado em simulações no qual se faz uso do ReaxFF, é o QEq/ReaxFF [28–30].

# Capítulo 5

# Métodos de cálculo

## 5.1 Otimização geométrica

A otimização geométrica é muito importante na maioria dos estudos de química e física computacional quando estamos interessados em estudar a estrutura eletrônica e/ou reatividade de moléculas.

Nesta seção apresentamos o método que é utilizado para otimizar geometrias de equilíbrio em nosso trabalho. Em particular estamos interessados em um método de otimização aplicado ao estudo de estrutura eletrônica. Estes métodos são designados a encontrar o mínimo local mais próximo do ponto inicial. No método que iremos discutir a seguir, usamos apenas a energia e a posição dos átomos como informações necessárias para efetuar os cálculos.

A estrutura de uma molécula pode ser especificada através da localização dos átomos na molécula; para uma dada estrutura e estado eletrônico, uma molécula tem uma energia específica.

A superfície de energia potencial, ou mais conhecida como PES, descreve como a energia de uma molécula em um estado específico varia em função da estrutura da molécula. Na figura 5.1 é mostrada uma representação simples da energia potencial de superfície, no qual na vertical temos a energia e na horizontal duas variáveis geométricas.

A ideia de estrutura molecular e superfície de energia potencial surgem da aproximação de Bohr-Oppenheimer, que nos permite separar o movimento dos elétrons do movimento do núcleo. Como explicado no capítulo 2, os núcleos são muito mais pesados e se movem mais devagar que os elétrons, com isso a energia de uma molécula nessa aproximação é obtida resolvendo o problema de estrutura eletrônica para um número fixo de posições nucleares. Como isso pode ser repetido para qualquer conjunto de coordenadas nucleares, a energia da molécula pode ser descrita como uma função parametrizada em função da posição dos núcleos, e que acaba nos levando a curva de energia potencial de superfície.

Existem muitos sistemas de coordenadas que tipicamente são usados para otimização

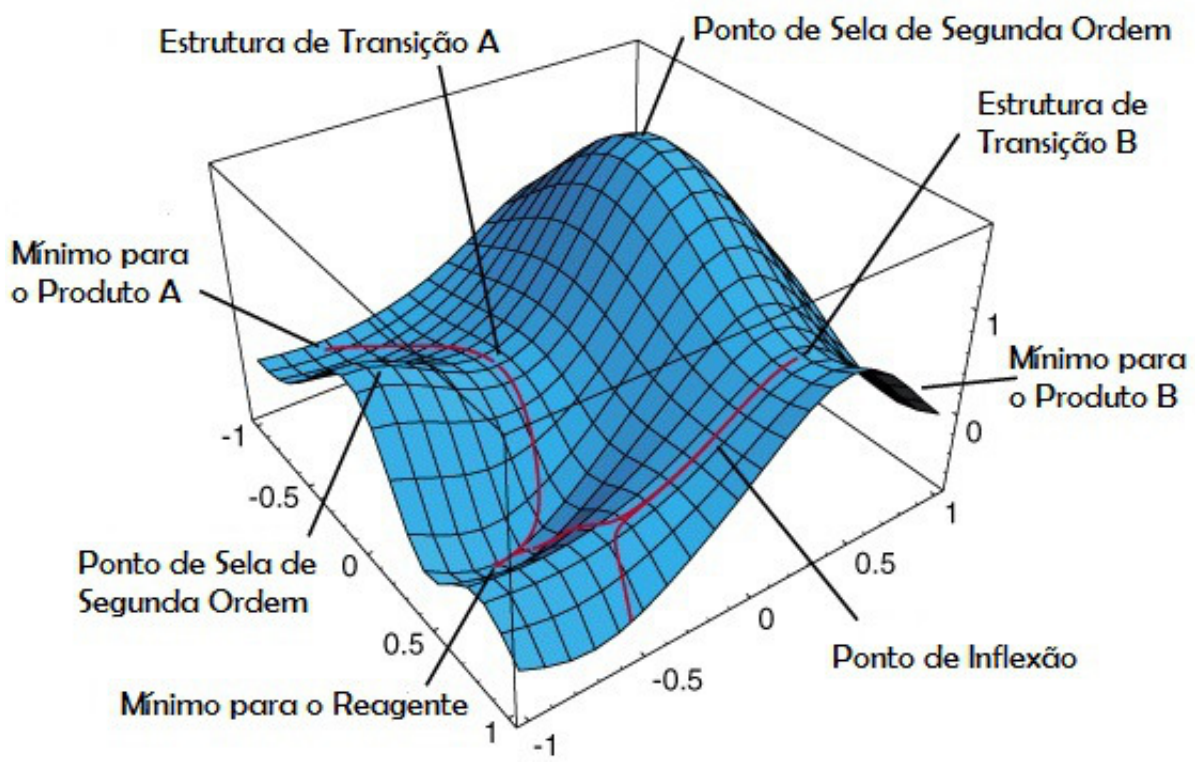



Figura 5.1: Modelo de superfície de energia potencial mostrando pontos de energia mínima, pontos em que existe transição de estrutura, pontos de sela, caminhos de reação e ponto de inflexão. Figura adaptada, http://www.chem.wayne.edu/ hbs/chm6440/PES.gif .

da geometria. As coordenadas cartesianas, são em geral as mais simples e menos ambígua; uma vantagem sobre esse sistema é que os cálculos de derivadas e energia são feitos em coordenadas cartesianas, no entanto, elas não são as melhores para descrever a otimização da geometria de moléculas, pois elas não tratam da estrutura química e ligações das moléculas.

Coordenadas internas como tamanho de ligação, e ângulos de valência descrevem melhor a estrutura molecular e são mais úteis na otimização de geometria. Esticamento de ligações requerem mais energia do que ângulos de torsão em ligações simples, assim como o acoplamento entre esticamento, torsão e flexão são normalmente muito menores do que no sistema de coordenadas cartesianas. Além disso, coordenadas internas descrevem movimentos curvilíneos muito melhores que as coordenadas cartesianas, como por exemplo, flexão do angulo de valência e rotações de ligações simples.

A primeira e segunda derivada da energia com relação a algum parâmetro geométrico, pode ser construído com a aproximação local quadrática à energia potencial de superfície:

$$E(x) = E(x_0) + g_0^T \Delta x + \frac{1}{2}\Delta x^T H_0 \Delta x, \tag{5.1}$$

onde $g_0$ é o gradiente $(dE/dx)$ aplicado no ponto $x_0$, $H_0$ é o Hessiano $(d^2E/dx^2)$ aplicado

no ponto $x_0$, e $\Delta x = x - x_0$. O gradiente e o Hessiano podem ser usados para determinar o mínimo do sistema; o negativo do gradiente é o vetor das forças nos átomos da molécula. Pelo fato de as forças serem zero para o ponto de mínimo, pontos de transição e pontos de sela, essas estruturas são denominadas estacionárias. Para uma estrutura ser caracterizada como um mínimo, o gradiente precisa ser zero e todos os autovalores do Hessiano correspondente as vibrações moleculares devem ser positivas, assim como elas devem ser reais.

Como dito anteriormente os algoritmos de otimização são baseados na aproximação local quadrática da energia potencial de superfície. Se diferenciarmos a equação 5.1 em relação as coordenadas temos uma aproximação para o gradiente:

$$g(x) = g_0(x_0) + H_0 \Delta x. \tag{5.2}$$

No ponto de equilíbrio, o gradiente é zero ($g(x) = 0$), nessa aproximação o deslocamento para o mínimo é dado por:

$$\Delta x = -H_0^{-1} g_0. \tag{5.3}$$

O método utilizado em nosso estudo é o Gradiente Conjugado e ele é descrito abaixo.

### 5.1.1 Gradiente Conjugado

O método do gradiente conjugado serve para sistemas muito grandes pois ele requer menos memória do que o método de Quasi-Newton. A ideia por trás do método do gradiente conjugado é em escolher uma nova direção que irá diminuir a energia enquanto permanece no mínimo da procura anterior ou próximo a ele. O gradiente conjugado faz uso do histórico do gradiente para escolher qual a melhor direção para o próximo passo:

$$x_{i+1} = x_i - k_i h_i, \tag{5.4}$$

$$h_n = \nabla E(x_i) + s_i h_{i-1}. \tag{5.5}$$

Os dois métodos de gradiente conjugado utilizados são, Fletcher-Reeves:

$$s_i = -g_i + \frac{g_i^T g_i}{g_{i-1}^T g_{i-1}} s_{i-1}, \tag{5.6}$$

e Polak-Ribiere:

$$s_i = -g_i + \frac{(g_i - g_{i-1})^T g_i}{g_{i-1}^T g_{i-1}} s_{i-1}, \tag{5.7}$$

onde $s_i$ e $s_{i-1}$ são a direção procurada atual e a anterior, respectivamente, e $g_i$ e $g_{i-1}$ são

o gradiente atual e anterior, respectivamente. Podemos notar que nesse método apenas três vetores são necessários para armazenar, diferentemente do método Quasi-Newton.

## 5.2 Dinâmica Molecular Clássica

Quando queremos estudar como um sistema evolui no tempo, efetuamos o que chamamos de dinâmica molecular. Em dinâmica molecular, sucessivas configurações do sistema são geradas através da integração das equações de movimento de Newton, no caso da mecânica clássica. O resultado disso é a descrição de uma trajetória que nos diz como a posição e as velocidades das partículas no sistema variam com o tempo. A dinâmica molecular clássica é um método muito bem desenvolvido atualmente e é bastante utilizado em muitos casos de estudos de moléculas, reações e modelagem de novos materiais.

Se considerarmos um sistema em que nós temos $N$ átomos dentro de um volume $V$, para tentarmos entender a dinâmica desses átomos precisamos especificar $3N$ posições $(r_1, ..., r_{3N})$, e $3N$ velocidades $(v_1, ..., v_{3N})$. Com essas informações podemos escrever a energia cinética total,

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2, \tag{5.8}$$

onde $m_i$ é a massa de um atomo associado com a i-ésima coordenada, e a energia potencial total,

$$U = U(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{3N}). \tag{5.9}$$

Como estamos querendo estudar o movimento desses átomos, as equações de movimento de Newton podem ser aplicadas. Isto é,

$$\vec{F}_i = m_i\vec{a}_i = m_i\frac{\mathrm{d}\vec{v}_i}{\mathrm{d}t}, \tag{5.10}$$

onde $F_i$ e $a_i$ são a força e a aceleração, respectivamente, atuando no i-ésimo átomo e $t$ é o tempo. Devemos recordar que a força também é relacionada a derivada da energia potencial total pela expressão:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}. \tag{5.11}$$

Essas equações definem o movimento dos átomos, que podem ser escrito como um

sistema de 6N equações diferenciais de primeira ordem:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\vec{r}_i}{\mathrm{d}t} &= \vec{v}_i, \\ \frac{\mathrm{d}\vec{v}_i}{\mathrm{d}t} &= -\frac{1}{m_i}\frac{\partial U(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{3N})}{\partial \vec{r}_i}, \end{aligned} \tag{5.12}$$

É interessante notar que essas equações tem a propriedade de conservar a energia, isto é, $E = T+U$ não muda conforme o sistema evolui. Se recorrermos a física estatística, esses átomos descrito acima se movem em um *ensemble microcanônico*, isto é, um conjunto de estados possíveis com valores fixos de número de átomos $N$, volume $V$, e energia $E$, esse ensemble também é conhecido como NVE. É interessante citar, que não só a energia é constante, mas o momento total das partículas no sistema é conservado, e se estivermos num sistema sem condições de contorno periódicas, o momento angular total também se conserva.

Como estamos tratando de sistemas físicos reais, nós precisamos caracterizar a temperatura $T$ do sistema. Se considerarmos um conjunto macroscópico de átomos que estão em equilíbrio a uma temperatura T, as velocidades dos átomos são distribuídas de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Uma propriedade relevante dessa distribuição é que a energia cinética média de um grau de liberdade é:

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{k_b T}{2}, \tag{5.13}$$

e quando estamos falando de dinâmica molecular, essa relação pode definir a temperatura do sistema, com a seguinte descrição:

$$\frac{k_b T_{MD}}{2} = \frac{1}{6N}\sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2. \tag{5.14}$$

Devemos notar que a energia cinética não se conserva segundo as equações acima, então a temperatura observado no ensemble microcanônico deve flutuar conforme o sistema evolui.

Para resolver as equações do movimento que discutimos até agora, pode ser muito custoso resolve-las da forma em que foi apresentada. É importante que possamos integrar essas equações numericamente, para conseguirmos seguir a evolução da dinâmica. Um modo so simples de fazer isto é expandindo a posição após evoluirmos um passo $\Delta t$, $r_i(t + \Delta t)$, em série de taylor:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\mathrm{d}r_i(t)}{\mathrm{d}t}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 r_i(t)}{\mathrm{d}t^2}\Delta t^2 + O(\Delta t^3). \tag{5.15}$$

Reescrevendo a expansão acima associando suas derivadas, temos:

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3). \tag{5.16}$$

Fazendo a mesma expansão que fizemos nas equações anteriores, só que para um decréscimo $\Delta t$, temos:

$$r_i(t-\Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3). \tag{5.17}$$

Se pegarmos a soma entre a equação 5.16 e 5.17, podemos mostrar que:

$$r_i(t+\Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + a_i(t)\Delta t^2, \tag{5.18}$$

onde, essa expressão é conhecida como o algoritmo de Verlet. A desvantagem desse método é que ele não nos retorna a posição e velocidade ao mesmo tempo. Isso significa que é impossivel calcular a contribuição da energia cinética para a energia total ao mesmo tempo que as posições são definidas.Um outro método extremamente conhecido é o algoritmo Velocity Verlet, que nos dá a posição, a velocidade e aceleração ao mesmo tempo sem perder precisão, abaixo mostramos a expressão para a velocidade:

$$v(t+\Delta t) = v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}a(t+\Delta t)\Delta t, \tag{5.19}$$

esse algoritmo nos dá uma boa aproximação da trajetória verdadeira definida pelas equações 5.12.

Na maioria das aplicações de simulações de dinâmica molecular, estamos querendo tentar reproduzir uma dinâmica que tenha sentido e que possa ser comparável com resultados experimentais. Em um experimento, os átomos de um material qualquer está sempre disposto a trocar calor com o ambiente. Essa situação é bem descrita por um ensemble canônico, no qual o número de átomos N, o volume V e a temperatura T são constantes, também conhecido como ensemble NVT. Um meio de adaptar o ensemble microcanônico para tentar reproduzir de forma parecida um sistema canônico foi introduzida por Nosé[31], que começou usando o Lagrangiano para o ensemble microcanônico e formando um Lagrangiano estendido:

$$L = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} m_i s^2 v_i^2 - U(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{3N}) + \frac{Q}{2}\left(\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}\right)^2 - g k_B T \ln s. \tag{5.20}$$

Com esse Lagrangiano em mãos podemos montar as equações de movimento deste sistema. Essas equações foram escritas por Hoover[32] de um modo conveniente e utilizando

variáveis um pouco diferentes do que os mostrado na equação 5.20:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\vec{r}_i}{\mathrm{d}t} &= \vec{v}_i, \\
\frac{\mathrm{d}\vec{v}_i}{\mathrm{d}t} &= -\frac{1}{m_i}\frac{\partial U(\vec{r}_i, ..., \vec{r}_{3N})}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\xi}{m_i}\vec{v}_i, \\
\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} &= \frac{1}{Q}\left[\sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 - 3Nk_BT\right], \\
\frac{\mathrm{d}\ln s}{\mathrm{d}t} &= \xi,
\end{aligned} \tag{5.21}$$

a primeira e segunda equação são as mesmas da equação 5.12 a menos de um termo de 'atrito' na segunda equação que aumenta ou diminui a velocidade, dependendo do sinal $\xi$. A terceira equação controla o sinal e magniture de $\xi$. Essa terceira equação fica mais clara se escrita da forma:

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{3Nk_B}{Q}\left[T_{MD} - T\right]. \tag{5.22}$$

Essa equação age como um controle para segurar a temperatura instantânea dos átomos da simulação, $T_{MD}$, proxima a temperatura desejada, $T$. O parâmetro $Q$ determina o quão rapidamente o controle entre a diferença de temperatura $T_{MD} - T$ é aplicada a $\xi$.

Esse método para controle da temperatura é conhecido como termostato de Nosé-Hoover.

Existem outros métodos para controle de temperatura, como o Berendsen[33], onde o sistema é acoplado a um banho térmico externo com temperatura fixa $T_0$, ensemble NVT, as velocidades são atualizadas em função do tempo e a taxa de variação da temperatura é proporcional a diferença de temperatura:

$$\frac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)), \tag{5.23}$$

onde $\tau$ é o parâmetro de acoplamento que determina o quão forte o banho térmico e o sistema estão acoplados. Este método nos dá um decaimento exponencial do sistema até a temperatura desejada. O ensemble gerado por esse termostato não é canônico, e sim microcanônico. Outro termostato é o de Andersen[34], onde ele introduz um elemento estocástico a temperatura, fazendo colisões randômicas das moléculas com um banho térmico na temperatura desejada. Neste termostato as colisões não acontecem a cada passo da dinâmica, e sim é adotado um termo que representa a frequência de colisão. No limite de um trajetória média infinitamente longa com muitas colisões com o banho térmico, é possível verificar que o termostato de Andersen rigorosamente gera um ensemble canônico; isto é, a distribuição da energia cinética e potencial, e as probabilidades do microestado de diferente configurações possíveis de sistema, aproxima-se do ensemble

canônico.

Um outro ensemble que é interessante citar é o isotérmico-isobárico, ou mais conhecido como NPT. Esse ensemble descreve sistemas em contato com um termostato a temperatura $T$ e um barostato a pressão $p$; o sistema troca calor com o termostato e troca volume com o barostato. O número total de partículas $N$ é mantida fixa, assim como a pressão e a temperatura, mas a energia $E$ e o volume $V$ tem flutuações no equilíbrio térmico.

## 5.3 Stress Virial

O stress virial [35] é comumente usado para se encontrar o stress contínuo na dinâmica molecular. No nosso caso ele é importante para determinarmos algumas propriedades mecânicas, em específico, o módulo de Young. O stress virial foi desenvolvido baseando-se no teorema virial de Clausius. A expressão para o stress virial é dada por:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V}\left(\sum_{i=1}^{N} m v_\alpha^i v_\beta^i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} r_{ij,\alpha} F_{ij,\beta}\right), \tag{5.24}$$

onde $V$ é o volume total da amostra, $m$ e $v_\alpha^i$ denotam a massa e a componente $\alpha$ da velocidade do átomo $i$, $r_{ij,\alpha}$ e $F_{ij,\beta}$ denotam a componente $\alpha$ da separação entre os átomos e a componente $\beta$ da força entre o átomo $i$ e $j$ respectivamente.

## 5.4 Stress de von mises

Em 1913, von Mises propôs que o escoamento do material [36] (saída da região de regime elástico) ocorre quando a combinação das componentes principais do stress excedem o limite de escoamento de um material em tensão uniaxial. Assim, o estado de stress no ponto é descrito por seis componentes, três de stress normal e três de cisalhamento, onde o stress normal corresponde ao strain normal e o stress de cisalhamento corresponde ao strain de cisalhamento. Esse estado de stress é descrito pelo Tensor de stress de Cauchy, que é uma função linear que relaciona o vetor normal da superfície com o stress nessa superfície. O stress de von Mises [37] nos mostra a resposta que o material dá quando deformamos o sistema, em especial na região de plasticidade e em sua falha. A expressão geral para o stress de von mises é dada por:

$$\sigma_{vm} = \sqrt{\frac{(\sigma_{11}-\sigma_{22})^2 + (\sigma_{22}-\sigma_{33})^2 + (\sigma_{11}-\sigma_{33})^2 + 6(\sigma_{12}^2+\sigma_{23}^2+\sigma_{31}^2)}{2}}, \tag{5.25}$$

onde $\sigma_{ii}$ (i=1,2,3) são as componentes uniaxiais do tensor de stress, e $\sigma_{12}$, $\sigma_{23}$ e $\sigma_{31}$ são as componentes de cisalhamento do tensor de stress.

## 5.5 Módulo de Young

O módulo de Young, também conhecido como módulo elástico é a medida da rigidez de um material elástico, sendo muito usada para caracterizar os materiais. Ele é definido como a razão entre o stress ao longo de um eixo em relação ao strain que é a taxa de deformação em relação ao tamanho inicial, onde a lei de Hooke é válida. O módulo de Young $Y$ é expresso por:

$$Y = \frac{\sigma_{ii}}{\epsilon_i}, \tag{5.26}$$

onde $\sigma_{ii}$ é o stress na direção $i$ e $\epsilon_i$ o strain na direção $i$, onde $\epsilon_i$ pode ser definido como:

$$\epsilon_i = \frac{\Delta L_i}{L_{0i}}, \tag{5.27}$$

onde $\Delta L_i$ é a variação do comprimento na direção $i$ e $L_{0i}$ é o comprimento inicial do material.

## 5.6 Cálculos eletrônicos

Quando estudamos um novo sistema, além de investigar suas propriedades físicas e térmicas, usando ou não técnicas de dinâmica molecular, também é interessante estudar sua estrutura eletrônica. Neste caso, estamos interessados em entender se o sistema é condutor, semi-condutor ou isolante; e também entender como os estados do sistema estão ocupados em cada orbital. Nesta seção, iremos descrever brevemente algumas das propriedades importantes para o nosso trabalho.

### 5.6.1 Densidade de estados - DOS

A densidade de estados (DOS) é uma quantidade muito útil com a qual inevitavelmente nos deparamos quando estudamos estrutura eletrônica de sistemas. A densidade de estados é definida como o número de estados por unidade de energia por célula unitária;

$$DOS(\epsilon) = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\epsilon}, \tag{5.28}$$

onde $dN$ é o número de estados por célula unitária, na faixa de energia $\epsilon$ e $\epsilon + d\epsilon$. Uma definição alternativa e geral para qualquer sistema é:

$$DOS(\epsilon) = \frac{1}{V}\sum_{n,\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n,\vec{k}}), \tag{5.29}$$

onde $V$ é o volume da célula unitária.

A densidade de estados é uma quantidade importante que aparece em diversos cálculos, como calor específico, propriedades de transporte e etc.

Outra importante quantidade do sistema é a densidade de estados local (LDOS), que é interessante quando todos os estados do átomo de um sólido não são iguais e nós queremos saber a contribuição individual de um determinado átomo para a DOS. Com isso em mente vamos assumir que conhecemos um conjunto ortonormal de funções de onda atômicas $|\phi_a\rangle$ centradas no átomo $a$, assim podemos expandir as funções de onda de bloch $\left|\psi_{n\vec{k}}\right\rangle$ como:

$$\left|\psi_{n\vec{k}}\right\rangle = \sum_a \left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle |\phi_a\rangle \,, \tag{5.30}$$

onde,

$$\left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle = \int \phi_a^*(r)\psi_{n\vec{k}}(r)d^3r, \tag{5.31}$$

onde a integração é sobre todo o volume no entorno do átomo $a$. Isso implica que a probabilidade de encontrar um elétron com vetor de onda $\vec{k}$ e energia $\epsilon_{n\vec{k}}$ no estado $|\phi_a\rangle$ é $\left|\left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle\right|^2$. Deste modo, a contribuição do estado $|\phi_a\rangle$ para a DOS indo de $\left|\psi_{n\vec{k}}\right\rangle$ deve ser ponderado pela probabilidade $\left|\left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle\right|^2$. Assim, LDOS que é a contribuição do átomo $a$ ao DOS total, é definido como:

$$LDOS = \frac{1}{V}\sum_{n,\vec{k}} \left|\left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle\right|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{n\vec{k}}). \tag{5.32}$$

Devemos notar que a DOS total é a soma das LDOS para todos os átomos:

$$DOS = \sum_a LDOS = \frac{1}{V}\sum_{n,\vec{k}}\sum_a \left|\left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle\right|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{n\vec{k}}), \tag{5.33}$$

$$DOS = \frac{1}{V}\sum_{n,\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n,\vec{k}}), \tag{5.34}$$

Pelo fato de que:

$$\sum_a \left|\left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle\right|^2 = 1. \tag{5.35}$$

A ideia que apresentamos acima pode ser generalizada para definir a densidade de estados projetada, onde temos a decomposição do momento angular da LDOS. Se nós expandirmos as funções de onda de Bloch $\left|\psi_{n\vec{k}}\right\rangle$, em termos do conjunto ortogonal $|\phi_{aL}\rangle$, onde $L$ é o índice do momento angular composto $(l, m)$. Assim,

$$\left|\psi_{n\vec{k}}\right\rangle = \sum_{a,L} \left\langle \phi_a \mid \psi_{n\vec{k}} \right\rangle |\phi_{aL}\rangle \,. \tag{5.36}$$

Podemos então definir PDOS como:

$$PDOS_L = \frac{1}{V} \sum_{n,\vec{k}} \left| \langle \phi_{aL} \mid \psi_{n\vec{k}} \rangle \right|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{n\vec{k}}), \tag{5.37}$$

e assim como LDOS, a soma sobre todos os momentos L nos dá a DOS total.

Abaixo mostramos um gráfico de DOS e PDOS do $TiO_2$, obtido usando DFTB.

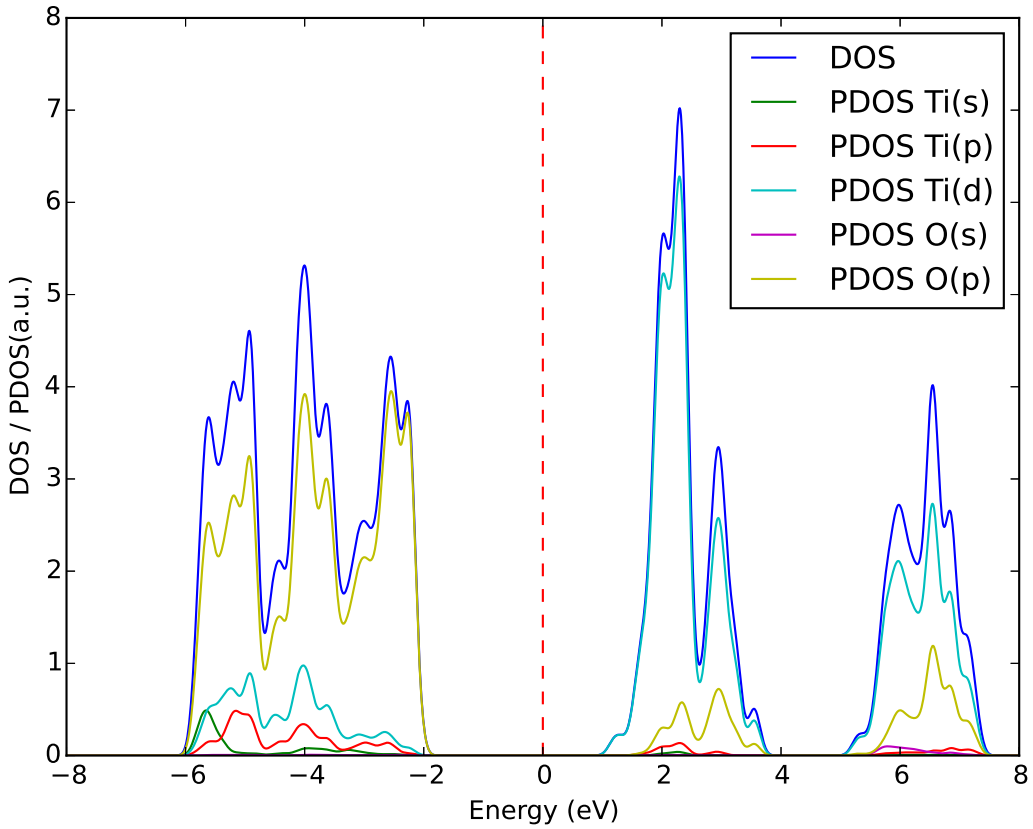



Figura 5.2: DOS e PDOS do $TiO_2$ (dióxido de titânio) anatase, obtido através do método DFTB.

### 5.6.2 Densidade de Carga

A densidade de carga em um ponto $\vec{r}$ pode ser definida como:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{n,\vec{k}}^{ocupado} \left| \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 = -en(\vec{r}), \tag{5.38}$$

onde $e$ é a carga elétrica e $n(\vec{r})$ a densidade eletrônica. A soma é feita sobre todos os estados ocupados. Como vimos nos capítulos anteriores a densidade eletrônica $n(r)$ tem

um papel extremamente importante no DFT e DFTB. A distribuição da carga eletrônica em um sólido pode dar informações importantes sobre o tipo de ligações do sistema. Por exemplo, em metais, a densidade de carga é bem isotrópica no entorno do átomo, enquanto em sólidos covalentes é altamente direcional.

### 5.6.3 Integração da Zona de Brillouin

Para muitos dos cálculos efetuados no DFTB, como cálculo da energia total, densidade de carga e DOS, temos uma soma sobre o vetor de onda $\vec{k}$, que pode ser convertido a uma integração na Zona de Brillouin. Este problema pode ser separado em dois aspectos.

1. Uma integração precisa utilizando um conjunto discreto de pontos na Zona de Brillouin. Esse aspecto é específico para cada problema e depende de ter pontos suficientes na região onde o integrando varia rapidamente. Nessa situação, isolantes tem as bandas preenchidas que podem ser integradas usando apenas alguns pontos "bem escolhidos"conhecidos como "pontos especiais". Já os metais exigem que a integração próxima a superfície de fermi seja feita com cuidado para as bandas que atravessam a energia de fermi, onde o fator de fermi varia rapidamente.

2. A simetria do sistema pode ser usada para reduzir os cálculos, visto que todas as informações independentes podem ser encontradas a partir de estados com $\vec{k}$ na Zona de Brillouin irredutível. Esse aspecto é útil para sistemas com alta simetria, seja para metais ou isolantes.

#### 5.6.3.1 Pontos especiais

Uma propriedade interessante de isolantes é que todas as integrais precisam ter a forma:

$$\bar{f_n} = \frac{1}{N_k} \sum_{\vec{k}} f_n(\vec{k}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} dk f_n(\vec{k}), \tag{5.39}$$

onde a soma é feita sobre as bandas preenchidas em toda a Zona de Brillouin. Desde que o integrando $f_n(\vec{k})$ é uma função das autofunções $\psi_{n\vec{k}}$ e autovalores $\epsilon_{n\vec{k}}$, ele é uma função periódica de $\vec{k}$. Assim $f_n(\vec{k})$ pode ser expandido em uma série de fourier:

$$\bar{f_n} = \sum_{T} f_n(T) e^{i\vec{k}.\vec{T}}, \tag{5.40}$$

onde $\vec{T}$ é o vetor translação do sistema. Devemos notar que a contribuição dos termos que variam rapidamente a $\vec{T}$ suficientemente grande decresce exponencialmente.

Pontos especiais são escolhidos para integrar eficientemente funções periódicas suaves. Um dos pontos mais especiais é o ponto de Baldereschi, onde a integração se reduz a um

único ponto. A escolha do ponto se baseia no fato de que sempre existe algum ponto de valor médio onde o integrando é igual a integral, e o uso da simetria do cristal para achar esse ponto de forma aproximada. Chadi e Cohen generalizaram essa ideia e determinaram uma equação para grandes conjuntos de pontos.

Em nosso estudo usando DFTB, o método proposto por Monkhorst e Pack é utilizado. Esse método nos dá um conjunto uniforme de pontos determinados por uma simples equação que é valida para qualquer cristal:

$$k_{n_1,n_2,n_3} \equiv \sum_{i}^{3} \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i, \tag{5.41}$$

onde $\vec{G}_i$ é o vetor primitivo da rede recíproca. Os pontos de Monkhorst-Pack tem como característica principal o fato de que a soma sobre o conjunto uniforme de pontos dado pela equação 5.41 integra exatamente a função periódica. O conjunto de pontos definido pela equação 5.41 é uma rede uniforme em $\vec{k}$ que é uma versão reduzida da rede recíproca e deslocada de $\vec{k} = 0$. Para muitas redes, especialmente cúbica, é preferível escolher $N_i$ par, conforme descrito por Monkhorst-Pack em seu trabalho. Então o conjunto não envolve os pontos de alta simetria, isso omite o $\vec{k} = 0$ e os pontos na fronteira da Zona de Brillouin. Para $N_i = 2$, o conjunto é o ponto de Baldereschi para um cristal cúbico simples. A vantagem de se usar uma rede de pontos especiais que não contem $\vec{k} = 0$ é muito grande.

Integrais sobre a Zona de Brillouin podem ser substituídas por integrais somente sobre a Zona de Brillouin irredutível. A Zona de Brillouin irredutível é semelhante ao conceito de célula primitiva, ela é uma zona reduzida pela simetria do grupo de pontos da rede. Por exemplo, as somas necessárias para o cálculo da energia total tem a forma da equação 5.39. Como o somando é um escalar, ele deve ser invariante a cada operação ou transformação que fizermos. É conveniente definirmos $\omega_k$, como sendo o número total de pontos $k$ distinguíveis relacionados pela simetria a um dado $\vec{k}$ na Zona de Brillouin irredutível. Assim a soma 5.35 fica da forma:

$$\bar{f}_n = \sum_{\vec{k}}^{ZBI} \omega_k f_n(\vec{k}), \tag{5.42}$$

onde os pontos tem os pesos ponderados de acordo com $\omega_k$

Operações de simetria podem ser usadas para reduzir a quantidade de cálculos consideravelmente. A aplicação das malhas de Monkhorst-Pack a cristais cúbicos constitui um excelente exemplo, onde existem um total de 48 operações de simetria de modo que a Zona de Brillouin irredutível é 1/48 do total na Zona de Brillouin. Se assumirmos $N_i = 2$, temos $2^3 = 8$ pontos na Zona de Brillouin, que se reduz a 1 ponto na zona irredutível.

Abaixo mostramos um exemplo clássico, a primeira zona de Brillouin do grafeno, que

tem rede hexagonal.

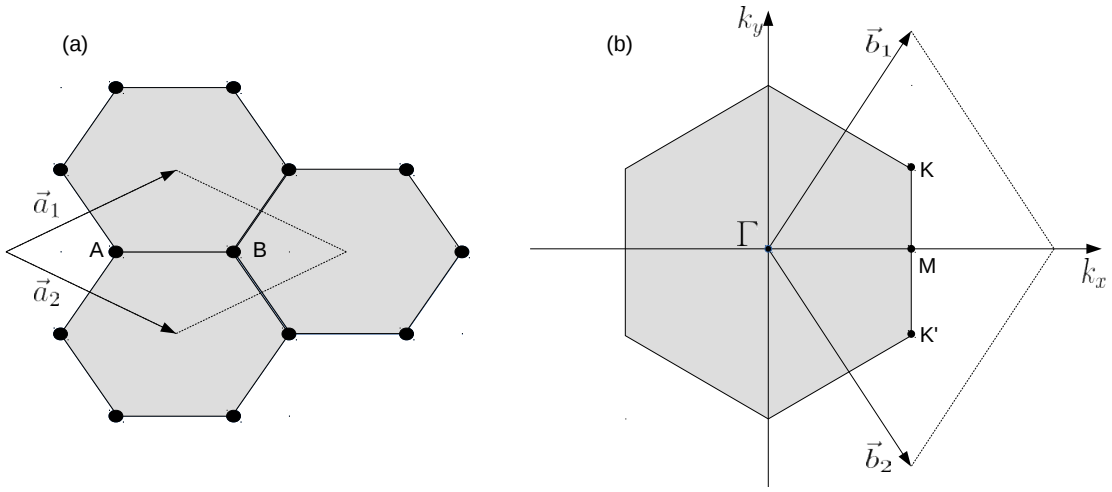



Figura 5.3: (a) Célula unitária do grafeno e seus vetores da rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, compostas por dois átomos de carbono idênticos. (b) Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal do grafeno e seus vetores da rede recíproca $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e onde $K$, $K'$, $M$ e $\Gamma$ são os pontos de alta simetria da zona de Brillouin.

### 5.6.4 Estrutura de Banda

Tudo o que vimos nas seções anteriores sobre estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos, se baseia, em geral, no conceito de orbitais atômicos, de elétrons independentes, que se movem em um potencial $v(\vec{r})$. Como já discutido anteriormente pressupõe-se que os elétrons se movem independentemente um do outro no campo causado pelo núcleo, considerado fixo, e em um potencial elétron-elétron.

Os modelos da teoria de bandas dão a ideia da existência de bandas de energia para poder explicar o comportamento de elétrons no sólido. A teoria de bandas de energia pode ser encarada como uma extensão da teoria de orbitais atômicos estendidos por todo o sólido, tendo origem na teoria da difração de ondas em uma rede periódica com uma certa estrutura cristalina e sua rede de Bravais.

No estudo de estruturas de bandas em sólidos, os métodos usados são os mesmos que se usa para estudar níveis de energia de átomos e moléculas, podendo ser do tipo *Ab initio* como, por exemplo, métodos Hartree-Fock, DFT ou aproximação tight binding do DFT, o DFTB.

Da teoria de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) temos que uma combi-

nação linear de dois orbitais atômicos resultam na formação de dois orbitais moleculares, um ligante e um antiligante. Assim a combinação de $N$ orbitais atômicos resulta em $N$ orbitais moleculares. As diferenças de energia entre os orbitais moleculares são tão menores quanto maior for o número de átomos que formam a ligação. Consequentemente o espaçamento entre os níveis de energia dos orbitais moleculares diminui, tornando-se tão próximos um do outro, que os níveis discretos de energia se transformam em um conjunto de níveis ou estados de energia com intervalos virtualmente contínuos. Esses intervalos são chamados bandas de energia.

Quando a banda de energia é formada pela sobreposição de orbitais atômicos de valência e está cheia ou parcialmente com elétrons, é chamado de banda de valência.

Nos metais a condução eletrônica só ocorre na banda de valência parcialmente preenchida, por isso ela é chamada de banda de condução e apenas os elétrons próximos ao nível de Fermi ($\epsilon_F$) podem conduzir eletricidade. Estes portadores de carga são conhecidos como elétrons livres pois podem se "movimentar" dentro do sólido.

Nos sólidos metálicos o nível de Fermi encontra-se próximo ao centro da banda de valência e, com isso, basta um pouco de energia para perturbar os elétrons próximos ao nível de Fermi e levá-los a ocupar níveis vazios adjacentes ao nível de maior energia.

Em sólidos iônicos e covalentes a banda de valência está preenchida e a de condução vazia e estas bandas estão separadas por um gap de energia. Essa largura da banda, gap, determina a classificação do material em isolante ou semicondutor, e varia em função das forças de ligação que unem o material. Nas figuras 5.4 e 5.5 ilustramos as estruturas de bandas para dois materiais de natureza diferente, um isolante e um semicondutor.

Quando o gap é menor que $2eV$ a $0K$, o sólido pode ser considerado semicondutor, como por exemplo, silício e o germânio. Já quando tem um gap maior que $2eV$ a $0K$, o material é considerado isolante, como por exemplo, NaCl e $SiO_2$.

A condução surge do movimento dos elétrons livres através da banda de condução, onde é necessário que os elétrons da banda de valência sejam elevados para os níveis de maior energia da banda de condução vazia. Para que isso ocorra, precisamos excitar os elétrons com energia suficiente para ultrapassar o gap e alcançar a banda de condução. Em geral, a energia para excitar esses materiais vem de fontes como luz e calor.

Existem dois tipos de gap: o gap direto ou o gap indireto. O gap direto é caracterizado por ter a borda da banda alinhada em relação aos pontos $k$, de modo que o elétron pode transitar da banda de valência para a banda de condução, com a emissão de um fóton, sem precisar alterar o momento, que é o caso mostrado na figura 5.4. Por outro lado, no gap indireto as bordas da banda não estão alinhadas, de modo que o elétron não transita diretamente para a banda de condução, que é o caso mostrado na figura 5.5. Neste processo precisamos além de um fóton, um fônon para alterar o momento.

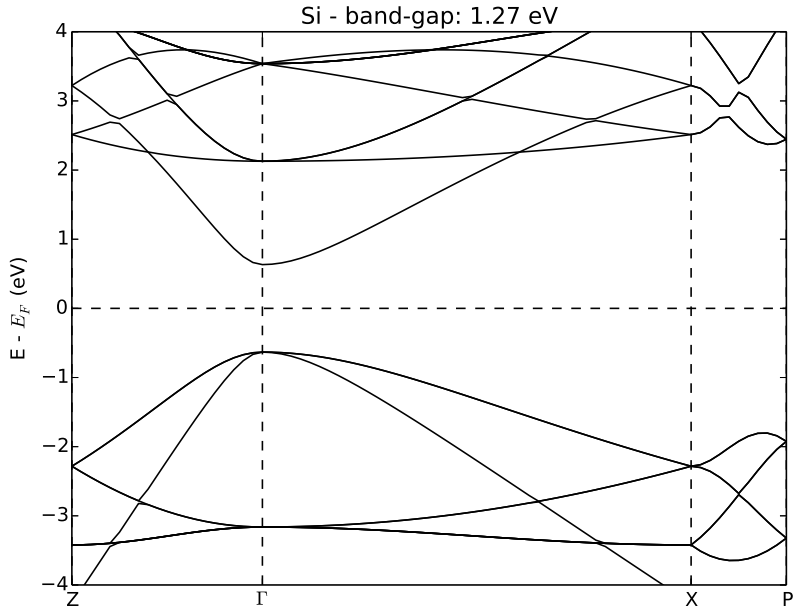



Figura 5.4: Estrutura de bandas do silício, que é um semicondutor, obtido através do método DFTB.

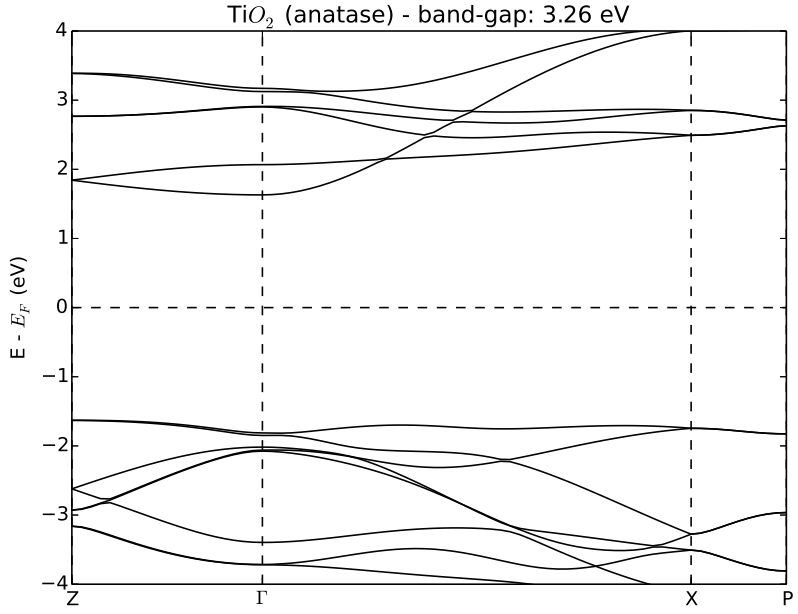



Figura 5.5: Estrutura de bandas do $TiO_2$ (dióxido de titânio) anatase, que é um isolante, obtido através do método DFTB.

# Capítulo 6

# Resultados

## 6.1 Sistema BNC bi-dimensional

Utilizamos nesta seção do trabalho o software de código aberto chamado LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [38], distribuído pelo Sandia National Laboratories e disponível em http://lammps.sandia.gov/. LAMMPS é um código de dinâmica molecular clássica que pode modelar ensembles de partículas no estado líquido, sólido ou gasoso. É possível utilizar este código na modelagem de sistemas atômicos, poliméricos, biológicos, metálicos etc usando uma grande variedade de potenciais de interação interatômica e condições de contorno. Em nosso estudo de propriedades mecânicas, utilizamos métodos de dinâmica molecular para a simulação de sistemas onde as interações interatômicas são modeladas utilizando o potencial reativo ReaxFF[9].

O sistema de interesse nesta parte dos estudos apresentados é uma estrutura mista, especificamente uma nanofita (*nanoribbon*) de nitreto de boro hexagonal (hBN), que tem estrutura geométrica muito similar à do grafeno, ver figura (6.1). Nas nanofitas aqui consideradas, porém, implementamos diferentes concentrações de átomos de carbono substituindo pares BN na estrutura, modificando o sistema gradualmente desde uma folha de hBN, ou seja 0% de C, até uma folha de grafeno, representada por 100% de substituições com átomos de carbono. O estudo se concentrou em determinar qual é a influência destes heteroátomos de carbono sobre o Módulo de Young do material e sobre sua resistência mecânica.

Como comentado anteriormente, o potencial ReaxFF foi utilizado para descrever a interação entre os átomos presentes nas estruturas. Utilizamos a única parametrização disponível do ReaxFF que contempla, simultaneamente, as interações BN, CN e CB[39]. Inicialmente verificamos se a parametrização utilizada descreve consideravelmente bem os sistemas puros, ou seja, a folha de grafeno e a folha de nitreto de boro, e como referência verificamos se os valores do módulo de Young concorda com aqueles apresentados na teoria. As simulações de stress-strain discutidas no trabalho foram realizadas através

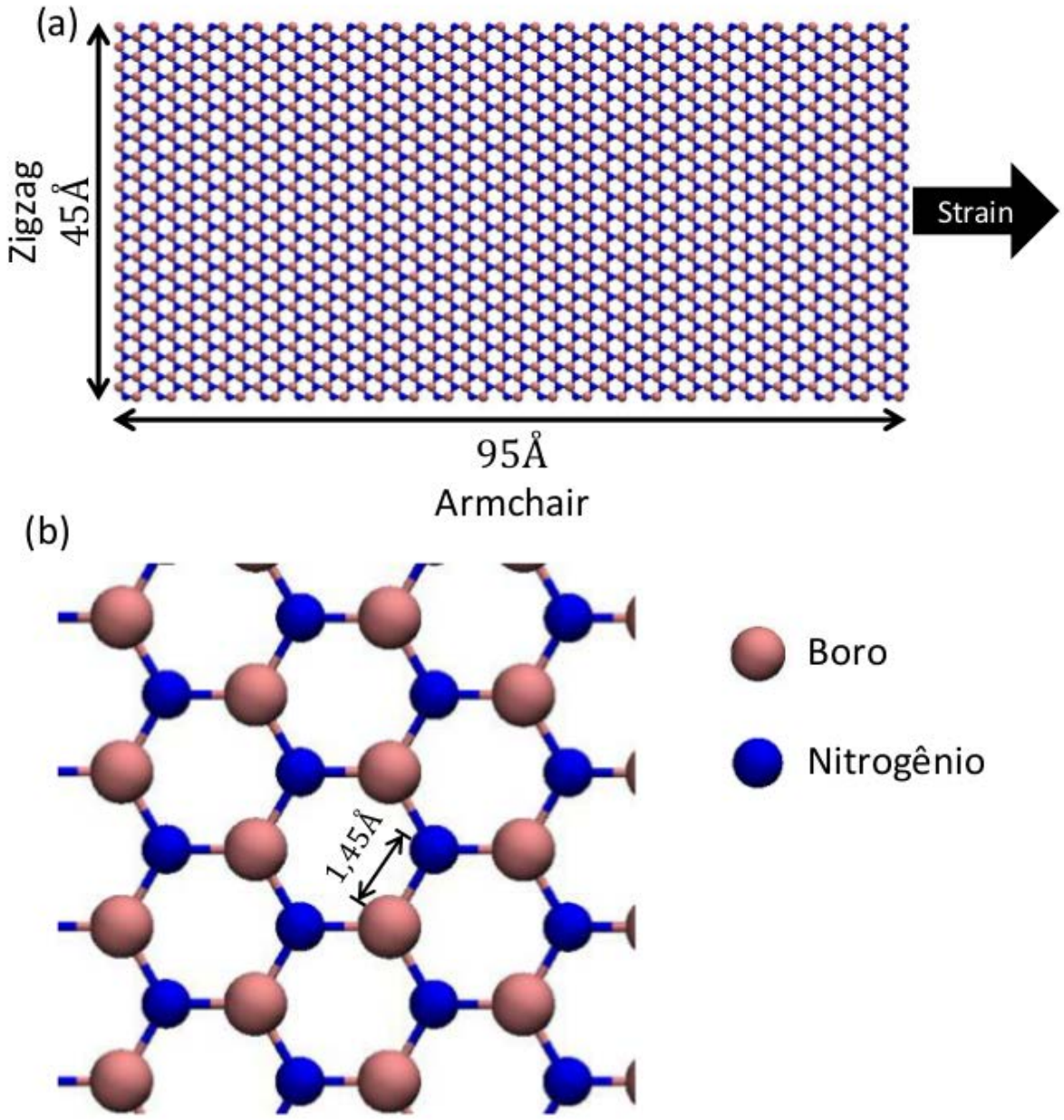



Figura 6.1: (a) Estrutura geométrica das nanofitas consideradas e strain aplicado na direção horizontal. (b) Estrutura do nitreto de boro hexagonal.

da aplicação de uma taxa de strain da ordem de $(10^{-7}/fs)$, onde esse strain foi gerado a partir de um aumento gradual da dimensão da caixa na direção periódica, como mostrado na figura (6.1); em uma temperatura de $10K$ considerando um ensemble NPT e timestep de $0.05fs$. As nanofitas armchair consideradas tem 1748 átomos e a região onde aplicamos o strain tem a conformação zigzag, no entanto é possível fazer a mesma análise em uma nanofita zigzag com strain aplicado na conformação armchair ou mista. Essas nanofitas zigzag também serão alvo em um novo estudo a ser realizado, comparando os resultados obtidos na utilização do potencial ReaxFF e pelo método DFTB. A formulação

de stress que utilizamos é a do stress virial, apresentada no capítulo (5). Essas condições foram aplicadas para todas as concentrações consideradas. Na figura (6.2) apresentamos o comportamento do sistema puro juntamente com seu respectivo módulo.

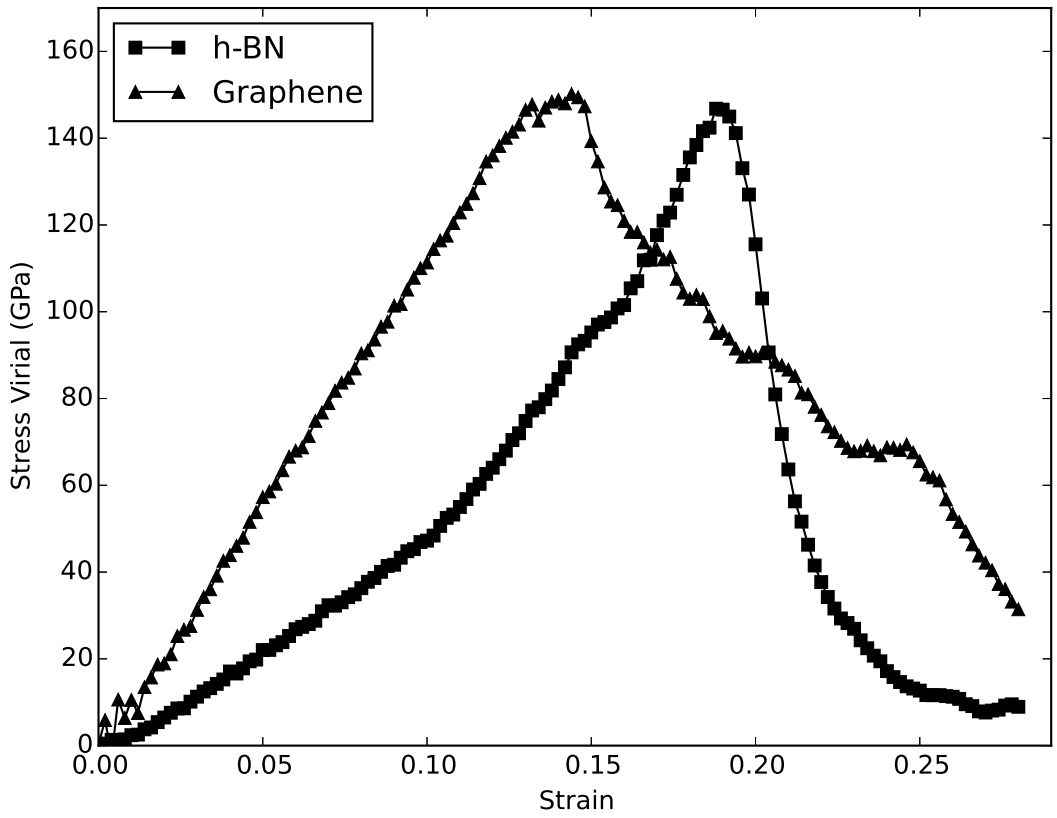



Figura 6.2: Curva de Stress-Strain para o grafeno e nitreto de boro hexagonal puro.

Nas figuras (6.3) e (6.4) mostramos as curvas de stress-strain na região 'linear' ou aproximadamente 'linear' de cada material para determinar seu módulo de Young.

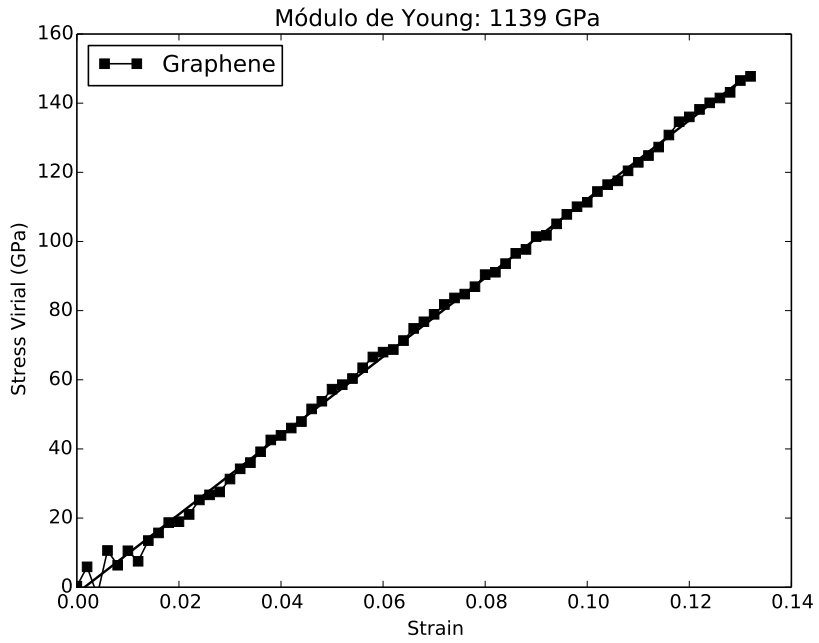



Figura 6.3: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do grafeno.

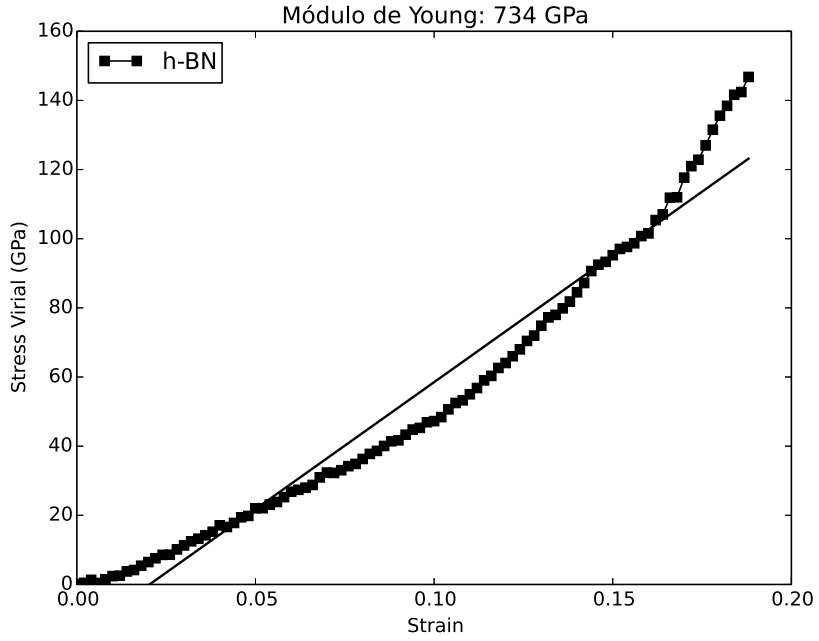



Figura 6.4: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do nitreto de boro hexagonal.

A seguir apresentamos os resultados obtidos quando variamos a concentração de átomos de carbono na folha de nitreto de boro hexagonal. Nas figuras (6.5), (6.6) e (6.7) mostramos toda a curva de stress-strain do sistema em suas variadas concentrações. Nas figuras (6.8) até (6.20) são apresentados os ajustes lineares para cada uma das concentrações consideradas. Os valores de módulo de Young obtidos por estes ajustes estão compilados na figura (6.21).

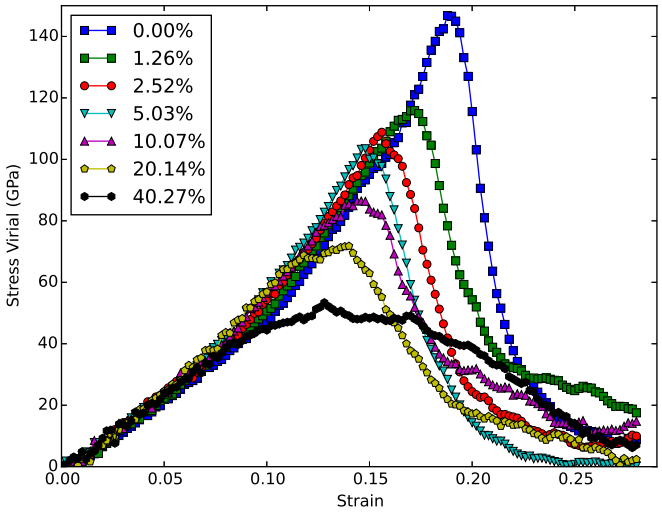



Figura 6.5: Curva de Stress-Strain para o sistema onde átomos de boro e nitrogênio são substituídos por átomos de carbono em concentrações indo de 0.00% a 40.27%.

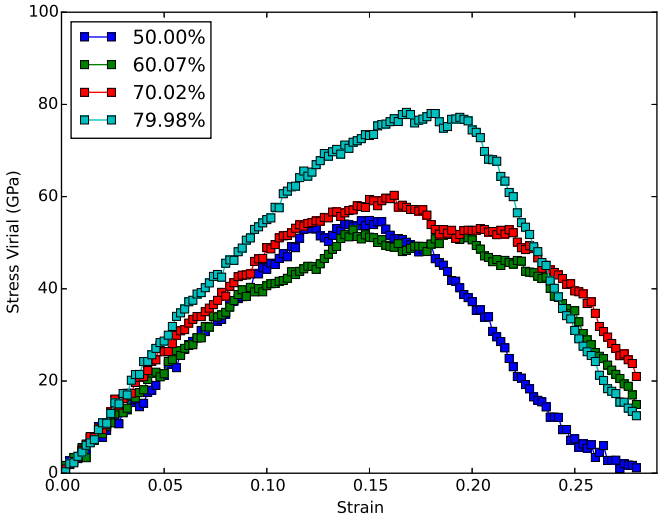



Figura 6.6: Curva de Stress-Strain para o sistema onde átomos de boro e nitrogênio são substituídos por átomos de carbono em concentrações indo de 50.00% a 79.98%.

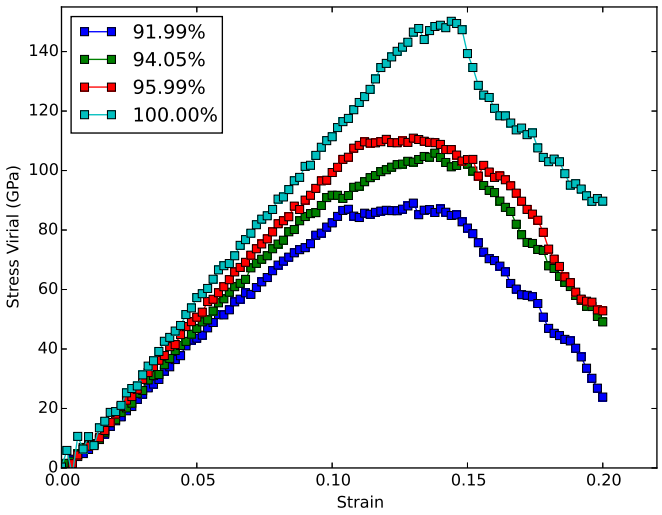



Figura 6.7: Curva de Stress-Strain para o sistema onde átomos de boro e nitrogênio são substituídos por átomos de carbono em concentrações indo de 91.99% a 100.00%.

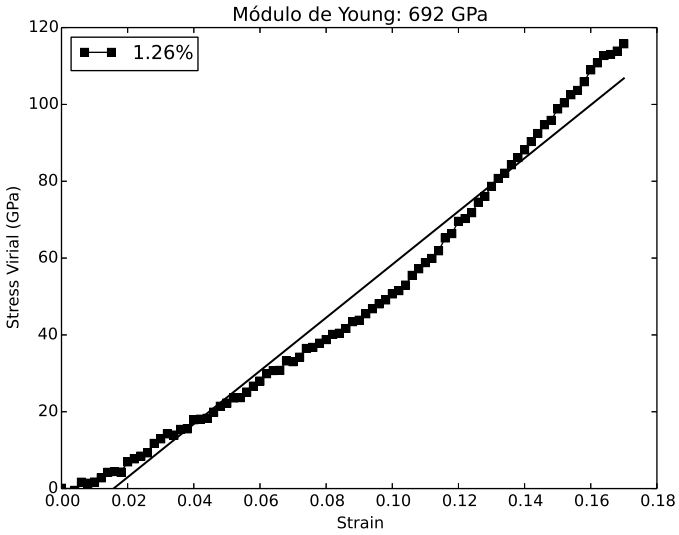



Figura 6.8: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 1.26%.

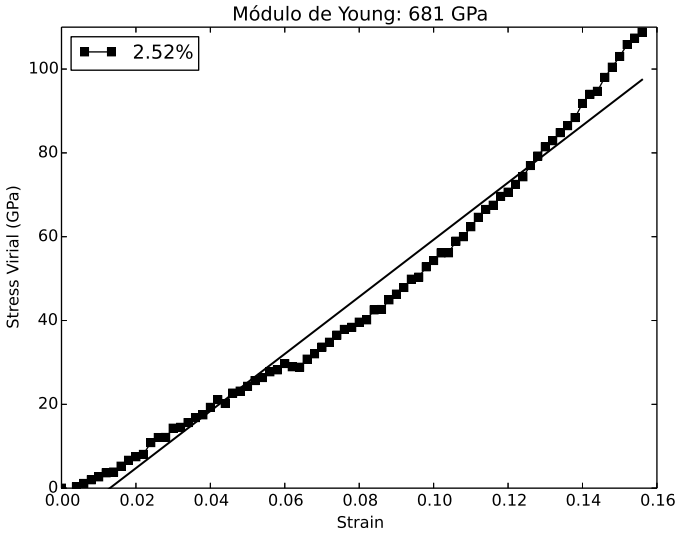



Figura 6.9: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 2.52%.

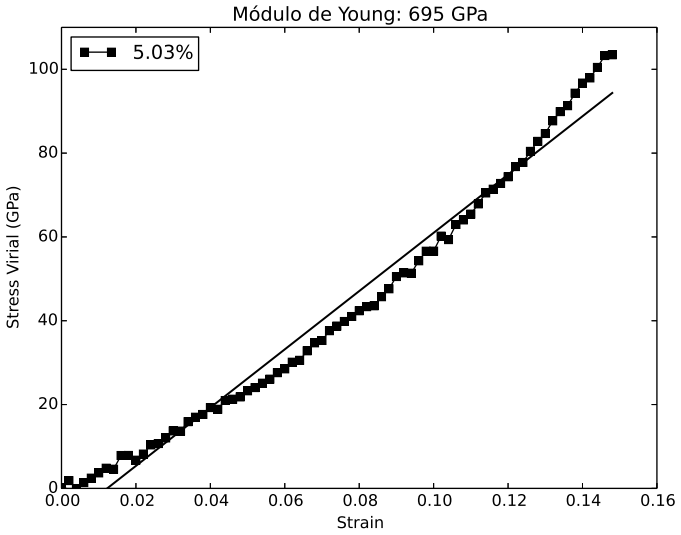



Figura 6.10: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 5.03%.

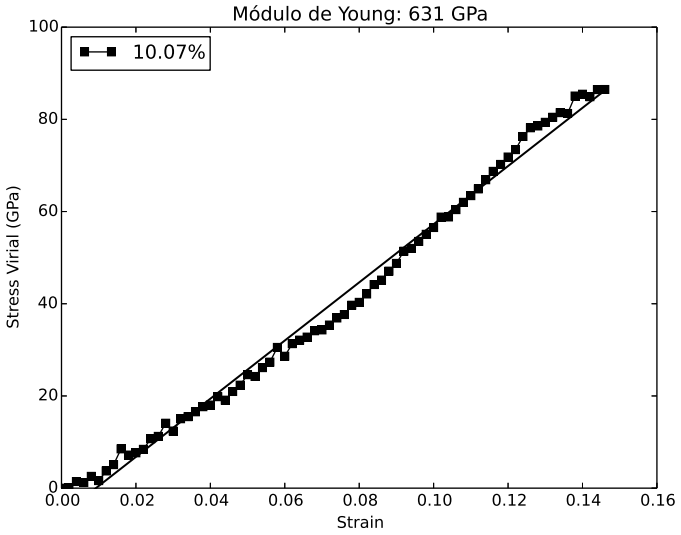



Figura 6.11: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 10.07%.

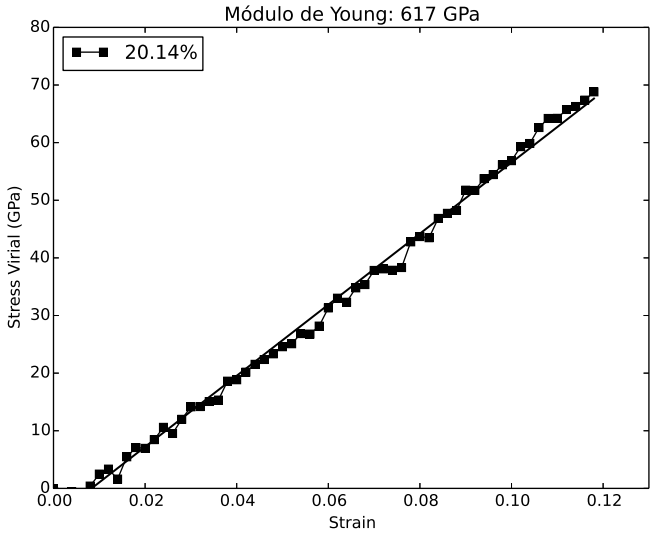



Figura 6.12: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 20.14%.

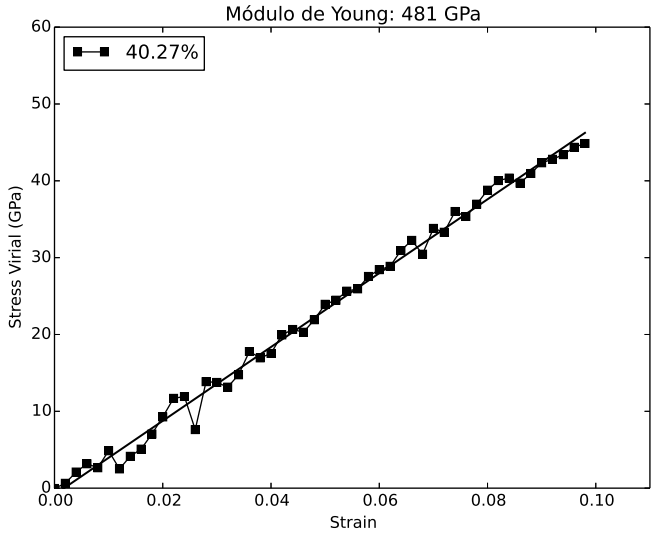



Figura 6.13: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 40.27%.

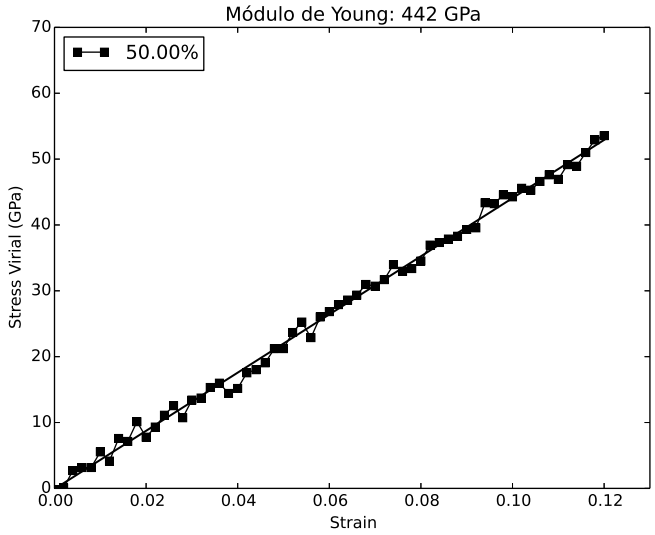



Figura 6.14: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 50.00%.

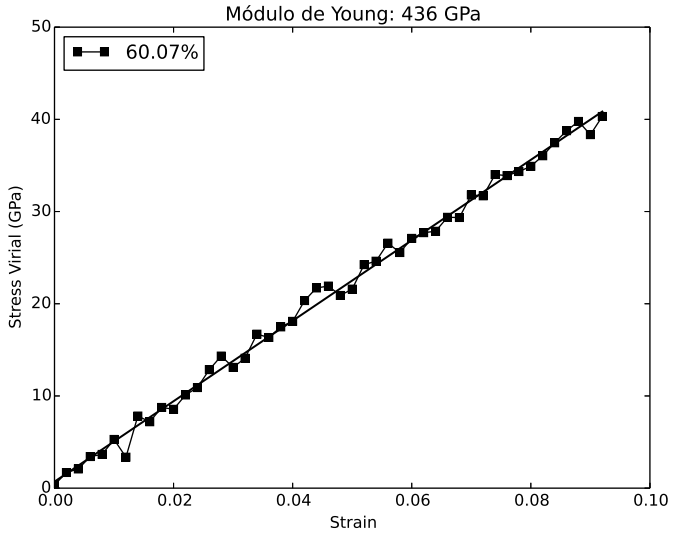



Figura 6.15: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 60.07%.

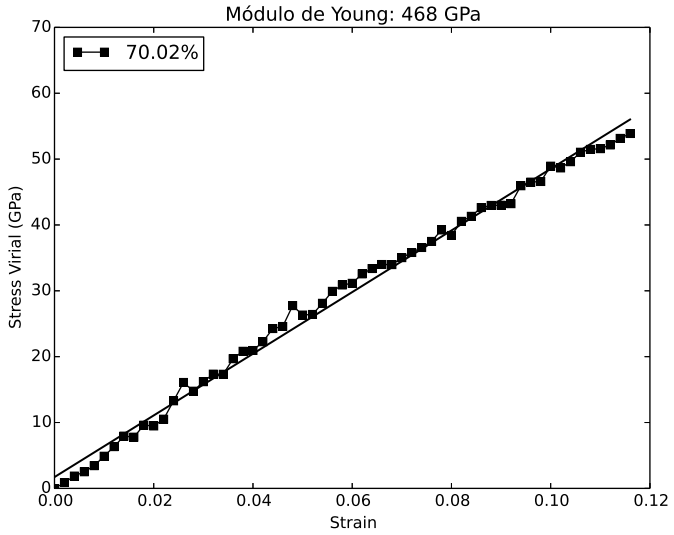



Figura 6.16: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 70.02%.

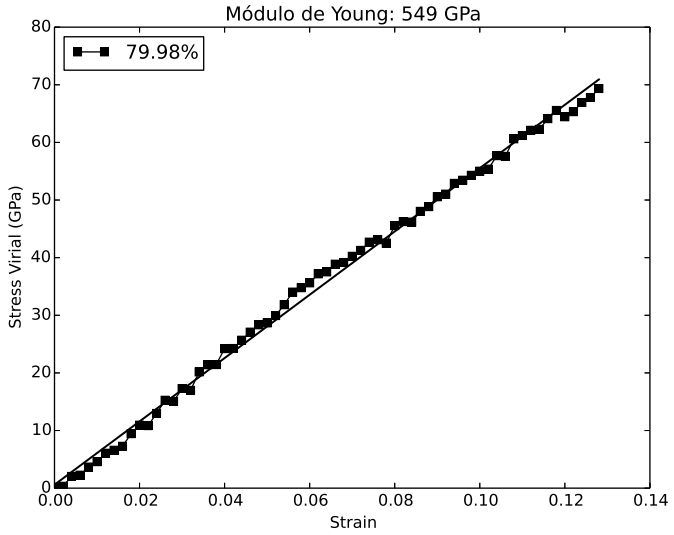



Figura 6.17: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 79.98%.

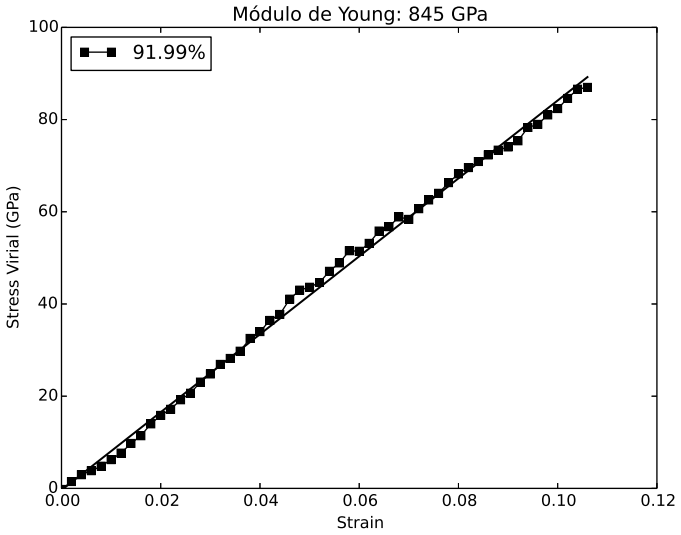



Figura 6.18: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 91.99%.

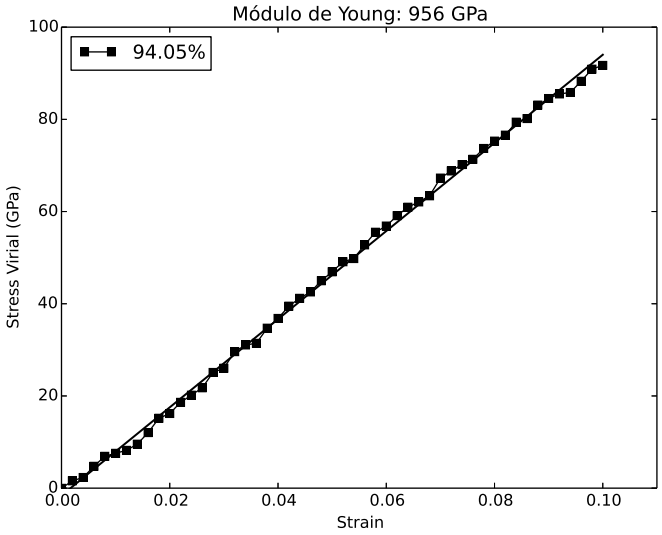



Figura 6.19: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 94.05%.

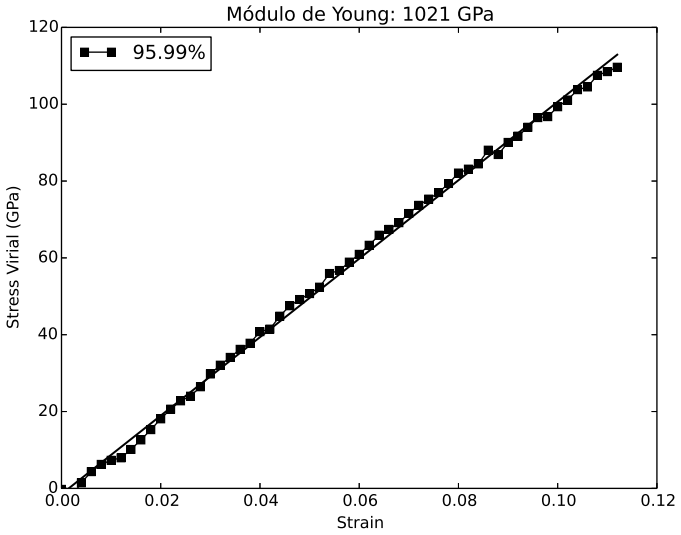



Figura 6.20: Ajuste linear para a curva de Stress-Strain do híbrido grafeno-BN na concentração 95.99%.

Na figura (6.21) mostramos o comportamento do módulo elástico em função da concentração.

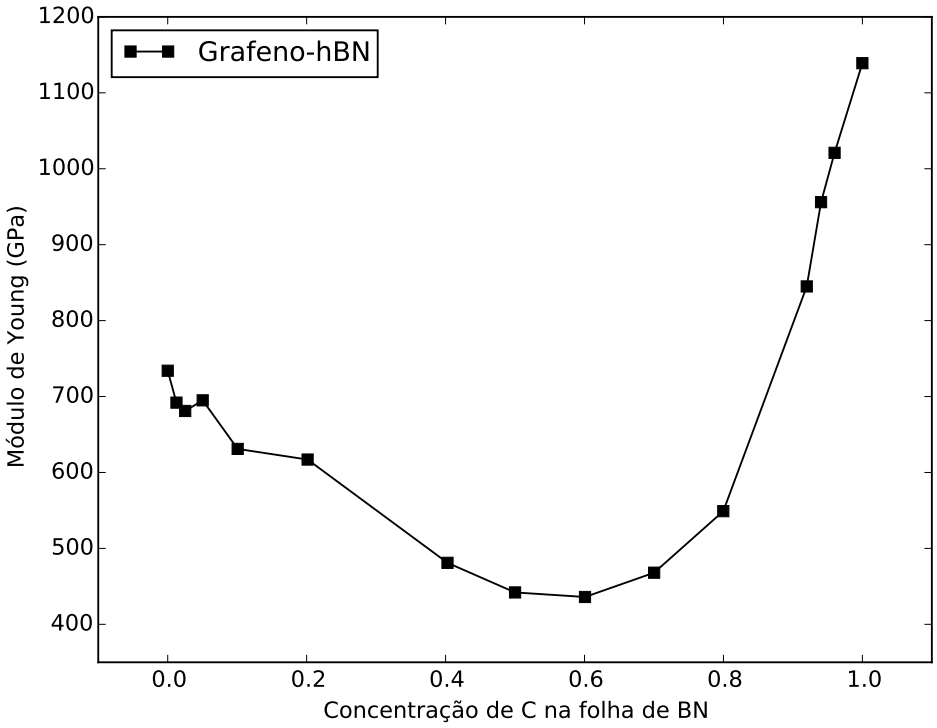



Figura 6.21: Curva da variação do módulo de Young em função da concentração de carbono presente na folha de nitreto de boro.

Podemos ver que o resultado obtido para o grafeno e nitreto de boro puro foram $1139GPa$ e $734GPa$ respectivamente, utilizando a parametrização para sistemas BNC no método ReaxFF. O valor apresentado na literatura para o módulo de Young do grafeno e do nitreto de boro hexagonal é $1014GPa$ [40] e $811GPa$ [15, 41] respectivamente, isso nos dá um desvio de aproximadamente 10%.

Podemos verificar que ao substituirmos os átomos de BN (sempre um B e um N para manter a folha eletricamente neutra) por átomos de C o sistema diminui sua resistência mecânica até uma faixa de 40% e 60% e em seguida começa um aumento abrupto de sua resistência mecânica, atingindo um valor próximo ao do grafeno apresentado na teoria. Fisicamente quando fazemos o contrário, no caso, substituir átomos de C (folha de grafeno) por átomos de BN temos o oposto, inicialmente uma queda abrupta da resistência mecânica até a faixa de 40% e 60% e após essa faixa um pequeno aumento de sua resistência até se estabilizar em valor próximo ao da folha de nitreto de boro hexagonal.

## 6.2 Tubos Porosos

Nesta seção do nosso trabalho utilizamos a implementação do método DFTB, chamado DFTB+ (disponível em http://www.dftb-plus.info/), esse pacote DFTB+ é uma ferramenta versátil rápida e eficiente para simulações de mecânica quântica utilizando métodos de aproximação ganhando velocidade nos cálculos em torno de duas ordens de grandeza. Esse pacote é mantido e desenvolvido por alguns grupos pelo mundo e sua coordenação é feita no Centro computacional de ciência dos materiais de Bremen, na Alemanha. Utilizamos também, os parâmetros gerais de Slater-Koster para sólidos e superfícies (que envolvem Si - F - O - N - C - H | Fe) (os parâmetros estão disponíveis em: http://www.dftb.org/parameters/download/).

Inicialmente, tentamos reproduzir alguns resultados já conhecidos para verificar a qualidade dos parâmetros escolhidos quando aplicados a sistemas semelhantes aos que estudamos no presente trabalho. Fizemos o estudo de otimização de geometria e estrutura eletrônica para o grafeno, para o grafeno poroso (PG) e para o carbono bifenileno (BPC). A células unitárias dessas estruturas podem ser vistas na figura **??**, assim como o resultado obtido para suas estruturas de bandas. Da literatura sabemos que o grafeno é um semicondutor de gap nulo, e nossos testes mostraram esse mesmo resultado. No caso do PG e do BPC, os valores dos gaps obtidos foram comparados com os apresentados por Brunetto e colaboradores[16] e as diferenças constatadas ficaram em torno de 7%. Estas diferenças podem ser atribuídas ao fato de que nossas otimizações de geometria foram realizadas utilizando apenas a metodologia DFTB, o que não ocorre na referência citada. Após os testes preliminares para atestar a qualidade da parametrização escolhida, partimos para o estudo da estrutura eletrônica de nanotubos formados a partir do enrolamento de folhas de cada um dos três materiais bidimensionais citados. Antes de discutir especificamente os resultados para os nanotubos porosos, pode ser interessante citar alguns aspectos básicos da estrutura geométrica e do comportamento eletrônico dos nanotubos usuais. Um aspecto importante é a existência de algumas regras que definem se um nanotubo usual (CNT), resultado do enrolamento de uma folha de grafeno, será condutor ou semi-condutor, ou seja, se terá gap nulo ou não. Para esclarecer estas regras, utilizaremos um vetor chamado de vetor quiral, $\vec{C}_h$, definido por (ver também figura 6.23)

$$\vec{C}_h = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \equiv (n, m), \tag{6.1}$$

onde $n$ e $m$ são inteiros, enquanto $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores unitários definidos para o grafeno. Quando $n - m$ é múltiplo de 3 o tubo deveria ser metálico, caso contrário seria um semicondutor. Por outro lado, para tubos de pequeno diâmetro, percebe-se que um mapeamento direto de uma folha plana para uma geometria cilíndrica não captura toda a física necessária, pois cálculos mais rigorosos utilizando o *estado-da-arte* em termos de DFT mostram que estas regras podem não funcionar perfeitamente[42]. Existe neste caso

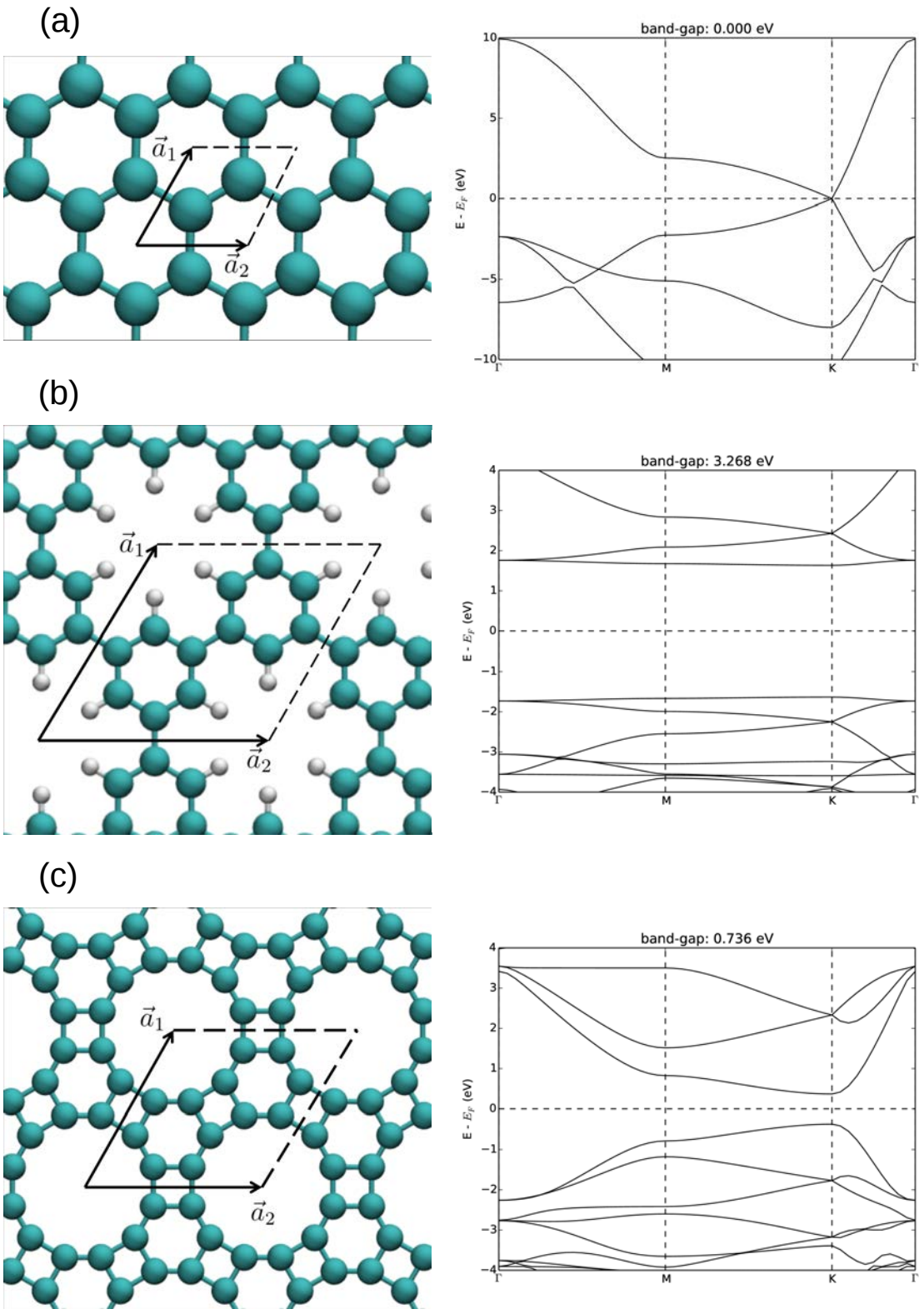



Figura 6.22: Célula unitária e estrutura de banda das folhas: (a) Grafeno, (b) Grafeno poroso, (c) Carbono BPC.

uma tendência de escalamento do gap ($\Delta$) com o diâmetro $d$: $\Delta \sim 1/d^2$. No caso dos cálculos para as estruturas propostas parece não haver uma regra semelhante aquela dos

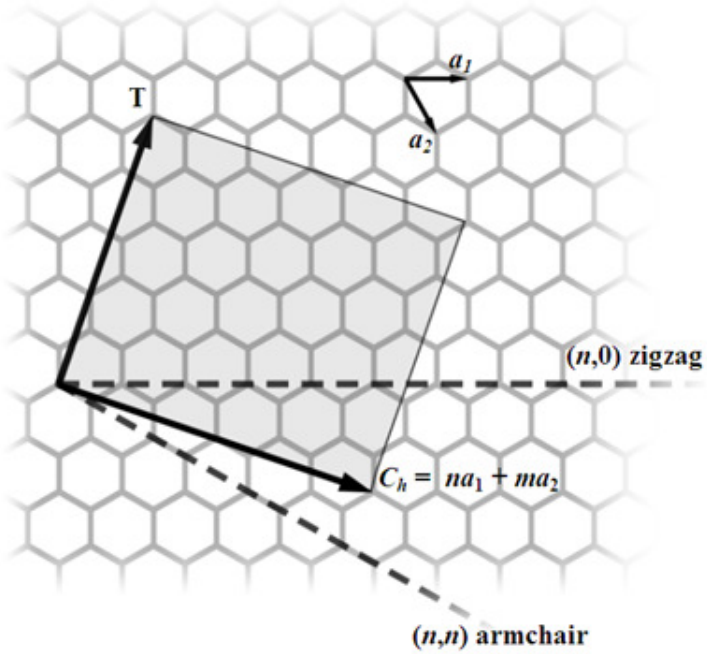



Figura 6.23: Definição do vetor chiral e índices $n$ e $m$ para nanotubos de carbono. Figura adaptada: "CNTnames". Licensed under Public Domain via Wikimedia Commons - http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNTnames.png#mediaviewer/File:CNTnames.png

CNTs, embora existam variações nos gaps para diferentes diâmetros, como mostrado nas tabelas (6.1) e (6.2).

É possível obter expressões matemáticas para o cálculo do número de átomos em cada uma das células primitivas do nanotubo poroso de forma similar ao nanotubo de carbono.

No caso do nanotubo PG, o número de átomos de carbono ($n_C$), o número de átomos de hidrogênio ($n_H$) e o número total de átomos ($n_T$) são dados por

$$\begin{aligned} n_C &= 24\frac{(n^2+m^2+nm)}{d_R}, \\ n_H &= 12\frac{(n^2+m^2+nm)}{d_R}, \\ n_T &= n_C + n_H, \end{aligned} \tag{6.2}$$

onde $d_R$ é o máximo divisor comum de $(2n+m, 2m+n)$. Analogamente, para os nanotubos BPC podemos encontrar

$$n_C = 24\frac{(n^2+m^2+nm)}{d_R}. \tag{6.3}$$

Outra importante relação geométrica, originalmente demonstrada ser válida para os

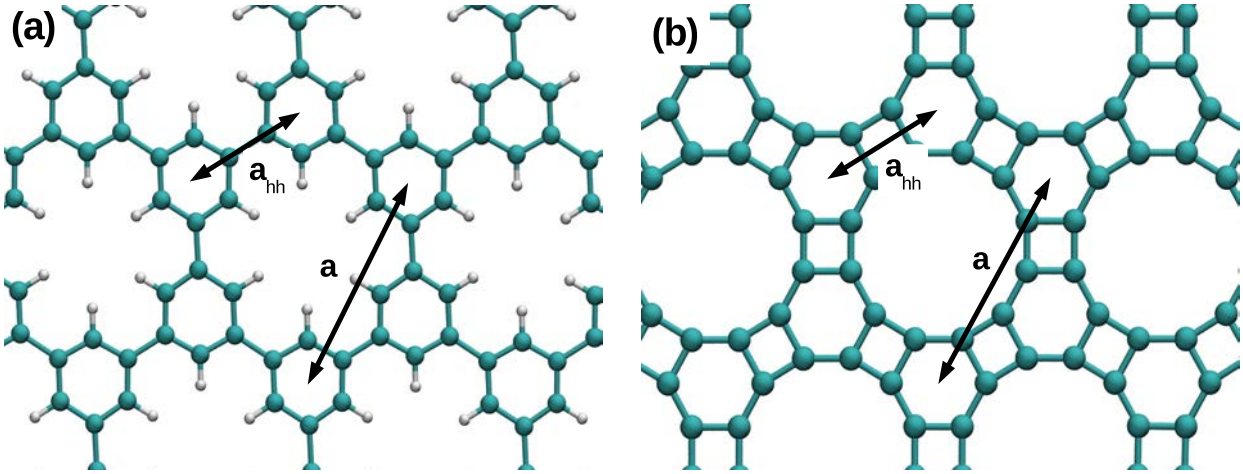



Figura 6.24: Definição de **a** e $\mathbf{a}_{hh}$ para as redes de Grafeno poroso (a) e BPC (b).

nanotubos de carbono [43, 44], tem uma forma análoga para os nanotubos porosos

$$D = \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} a, \tag{6.4}$$

onde $a$ indica o comprimento do vetor unitário da rede bi-dimensional BPC ou PG e seu tamanho depende da distância entre os hexágonos na estrutura considerada ($a = \sqrt{3} a_{hh}$). As distâncias $a$ e $a_{hh}$ estão indicadas na figura 6.24.

A seguir mostramos os resultados dos cálculos realizados utilizando o pacote DFTB+ para os nanotubos obtidos atráves do enrolamento das folhas de carbono bifenileno e grafeno poroso, respectivamente.

### 6.2.1 Carbono Bifenileno (BPC)

No estudo da otimização da geometria nós obtivemos os parâmetros da rede na direção do eixo do tubo, apresentamos na tabela 6.1 o número de átomos da célula unitária e o parâmetro de rede $c$ para cada um dos tubos de diferentes quiralidades. O tamanho das ligações dentro do hexágono preserva o caráter de ligação simples e dupla (1.46Å e 1.38Å) enquanto nos ciclobutadienos temos 1.49Å. Na figura 6.25 mostramos as estruturas do nanotubo formado pela folha BPC, e na figura 6.26 apresentamos as células unitárias desses tubos e em seguida apresentamos o resultado para a densidade de estados e estrutura de bandas para cada quiralidade do nanotubo. Nas seções seguintes apresentamos a densidade de estados total e parcial, e a estrutura de bandas em diferentes quiralidades do nanotubo BPC.

Tabela 6.1: Informações estruturais da célula primitiva de nanotubos porosos BPC. Coluna **N** e **c** indica o número total de átomos e o comprimento para uma célula unitária unidimensional respectivamente. **D-Map** e **D-Calc** indicam o diâmetro do nanotubo predito pela expressão (6.4) e o valor medido usando a estrutura optimizada pelo DFTB+ respectivamente, enquanto $\Delta$D é definido como o módulo do percentual da diferença entre os valores preditos (pela equação 6.4) e valores medidos diretamente nas esturutras optimizadas pelo DFTB+.

| $(n,m)$ | $N$ | $c$(Å) | D-Map(Å) | D-Calc(Å) | $\Delta$D (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — |
| (4,4) | 96 | 6.782 | 14.77 | 15.01 | 1.62 |
| (8,8) | 192 | 6.784 | 29.54 | 29.85 | 1.07 |
| (10,10) | 240 | 6.784 | 36.93 | 37.34 | 1.12 |
| (6,0) | 144 | 11.778 | 12.79 | 12.81 | 0.16 |
| (12,0) | 288 | 11.758 | 25.58 | 25.88 | 1.19 |
| (15,0) | 360 | 11.756 | 31.98 | 32.15 | 0.53 |
| (6,2) | 624 | 42.393 | 15.37 | 15.67 | 1.95 |
| (8,2) | 336 | 17.961 | 19.54 | 20.01 | 2.41 |
| (12,2) | 2064 | 77.090 | 27.96 | 28.56 | 2.15 |

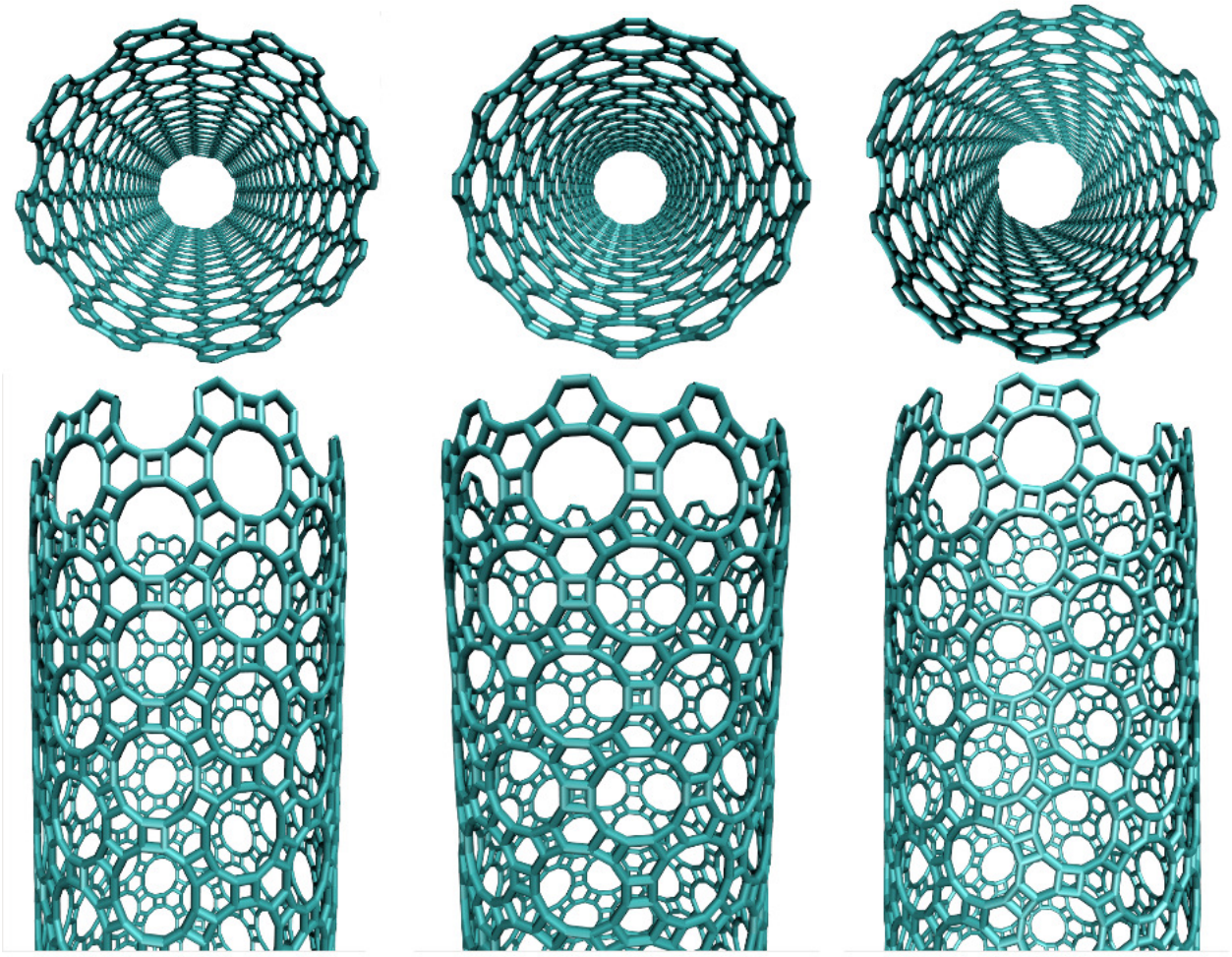


Figura 6.25: Formas estruturais do nanotubo de carbono bifenileno nas formas armchair, zigzag e quiral, respectivamente.

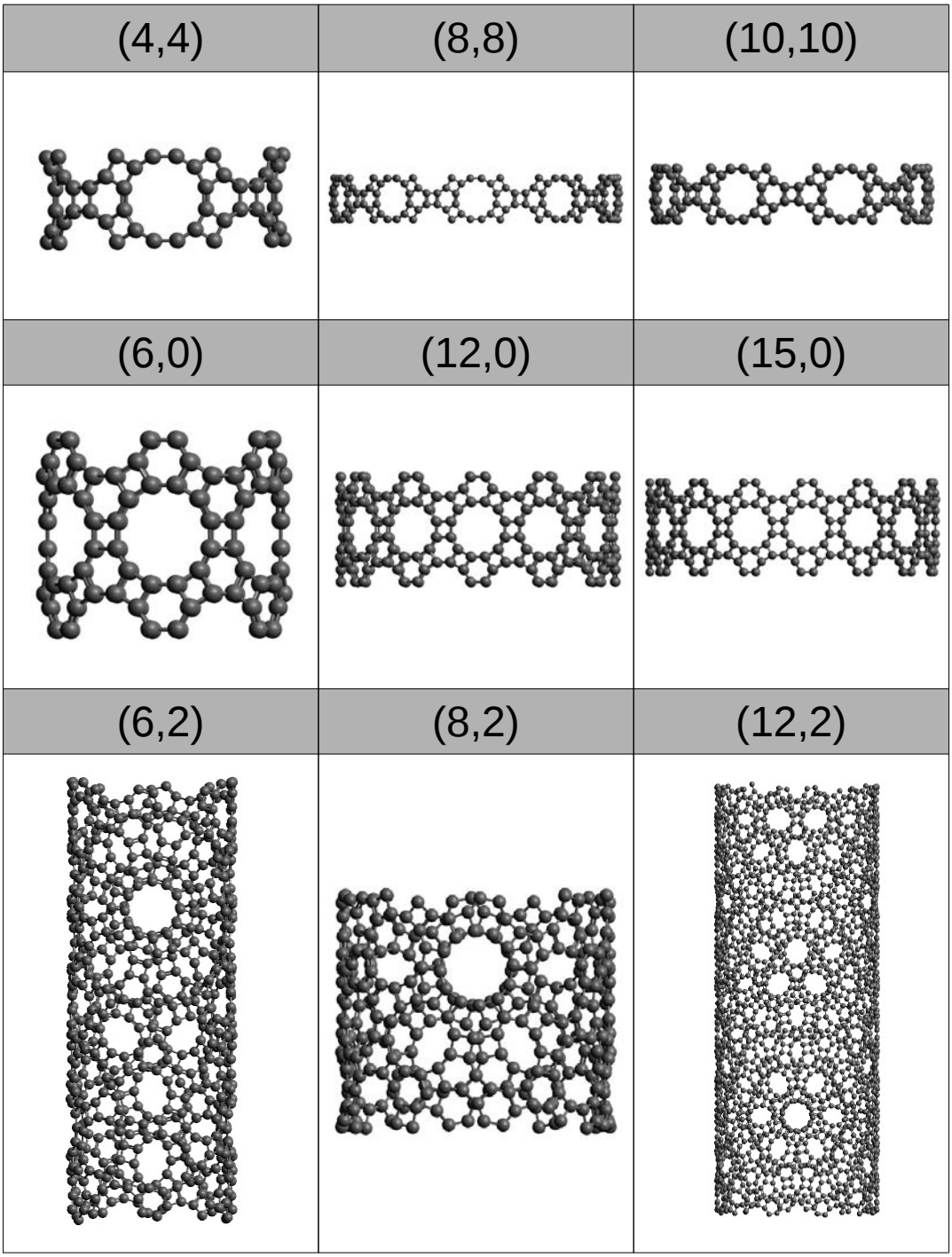



Figura 6.26: Células unitárias dos nanotubos formados pela membrana BPC utilizada em nosso trabalho.

#### 6.2.1.1 Armchair

Apresentamos a densidade de estados total e parcial, e a estrutura de bandas para nanotubos BPC armchair.

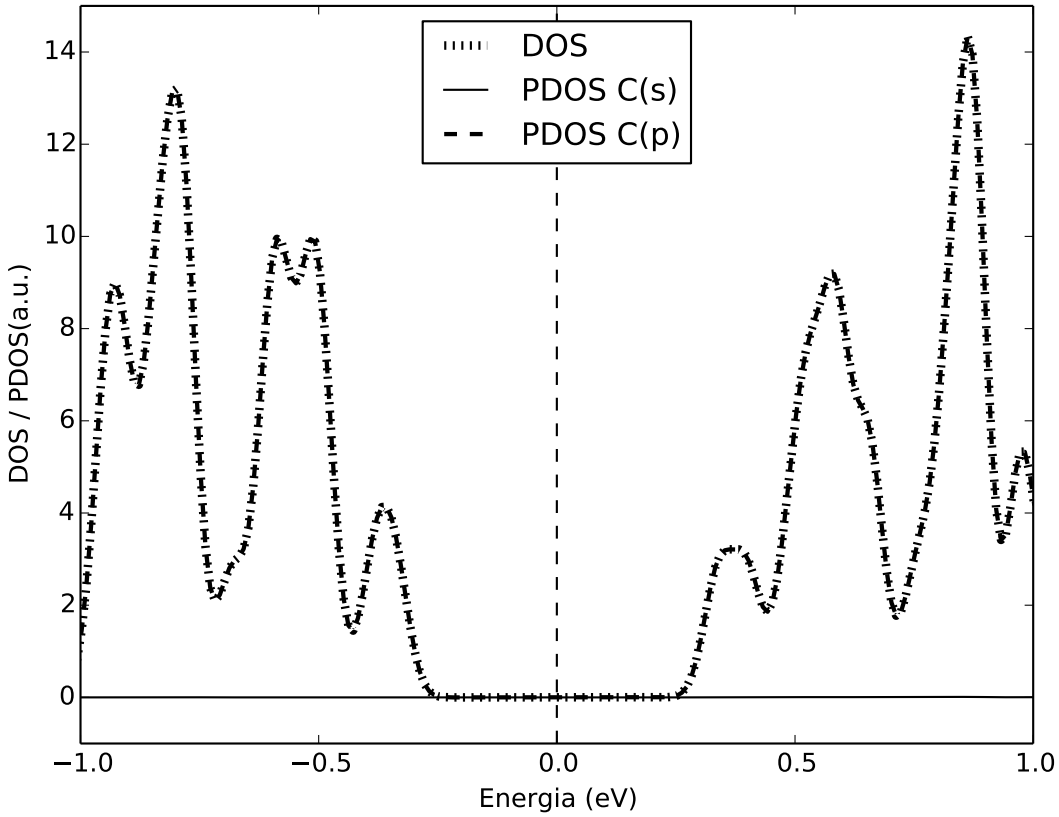



Figura 6.27: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB.

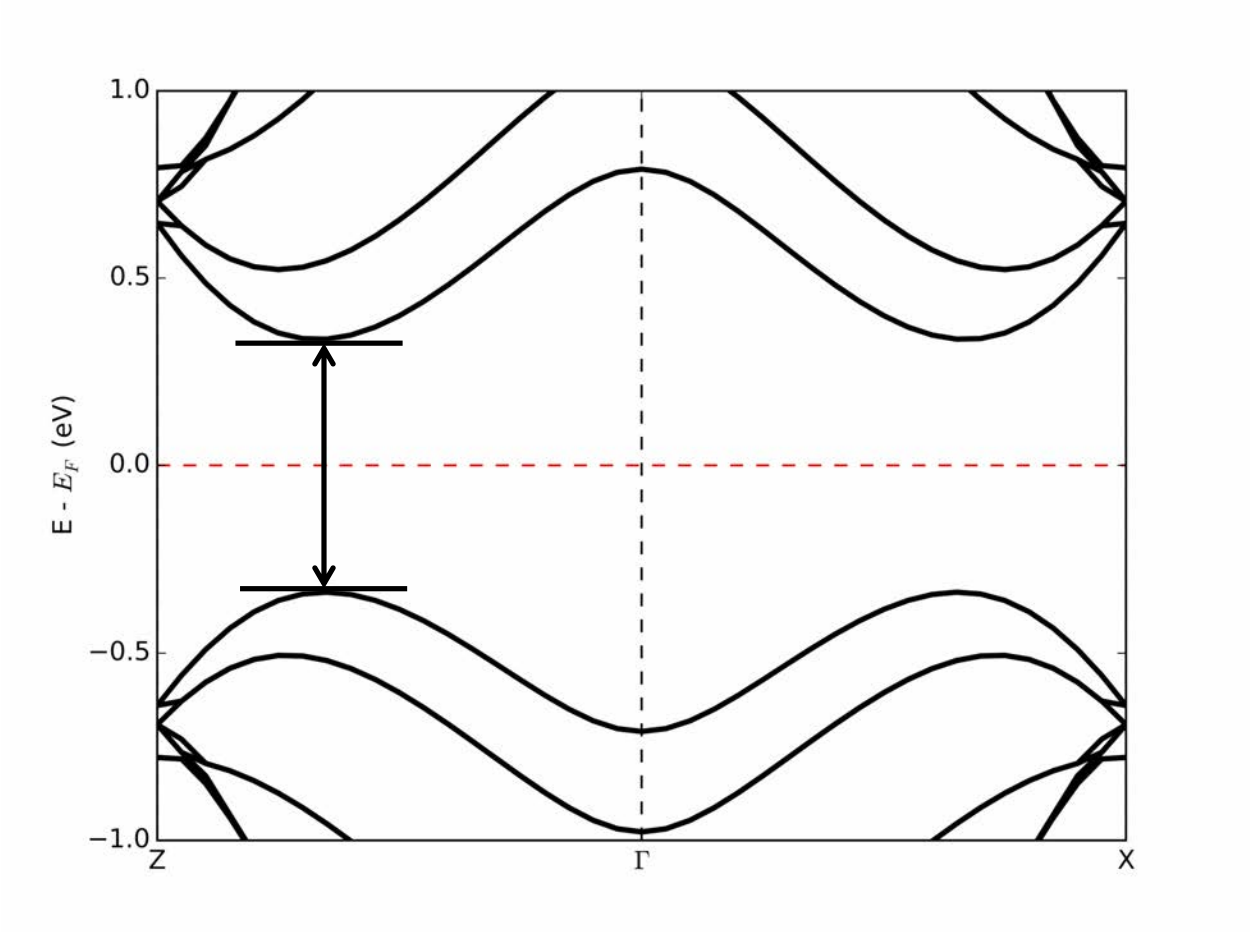



Figura 6.28: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB.

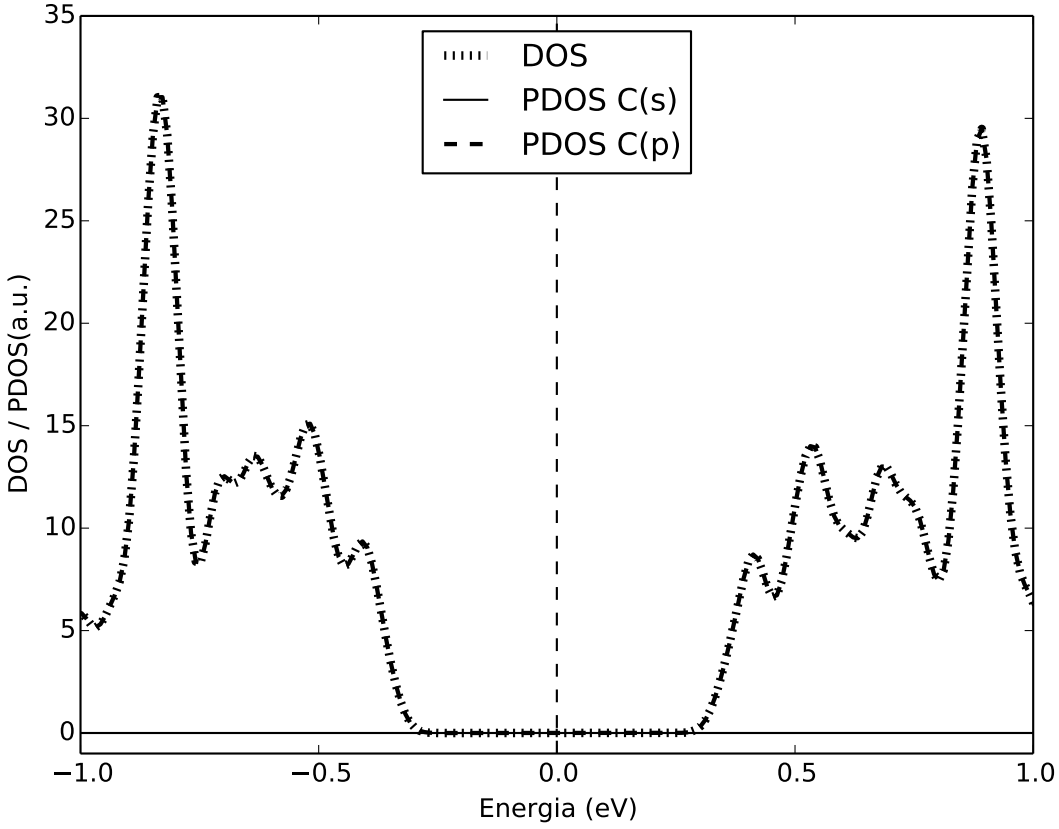



Figura 6.29: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB.

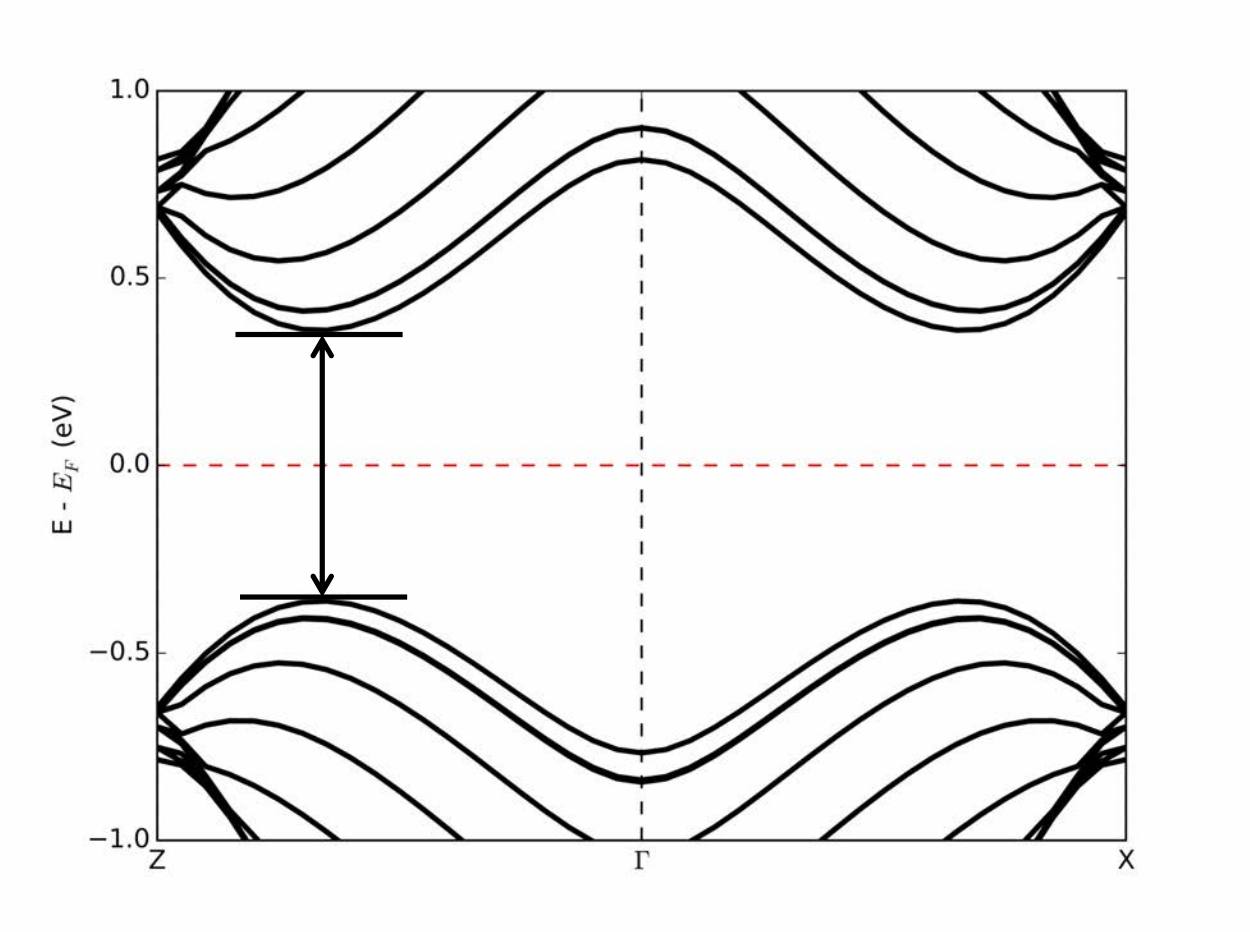



Figura 6.30: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB.

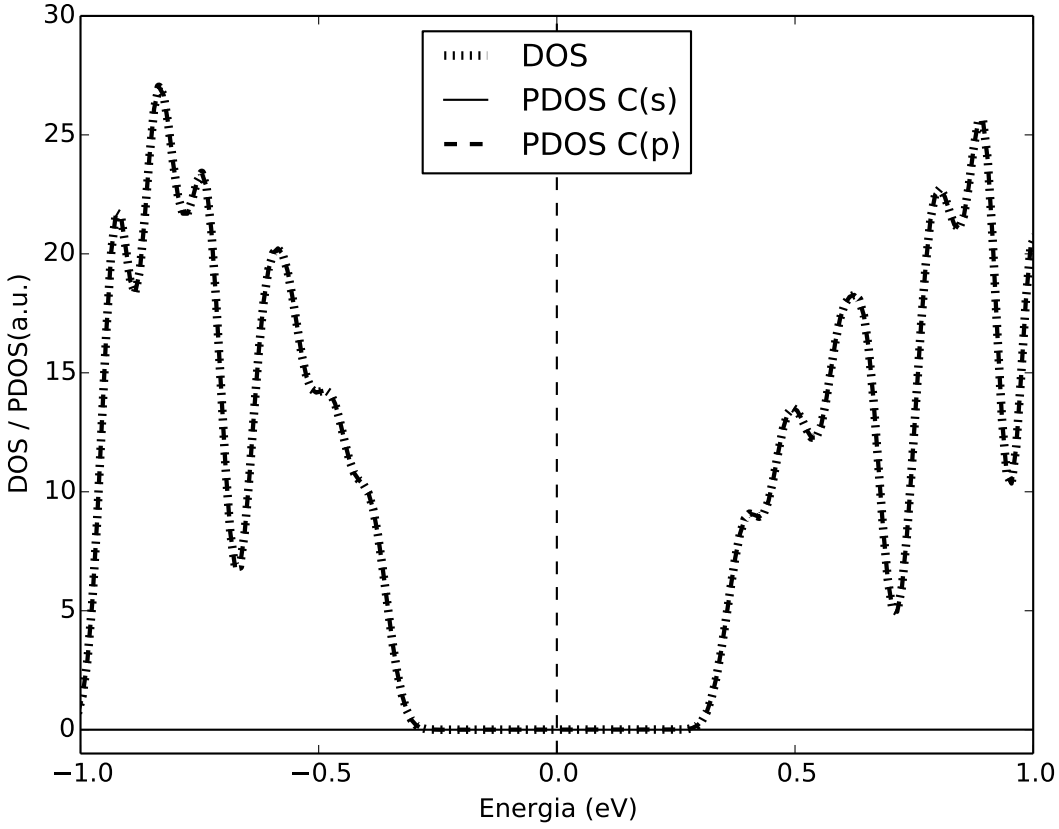



Figura 6.31: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB.

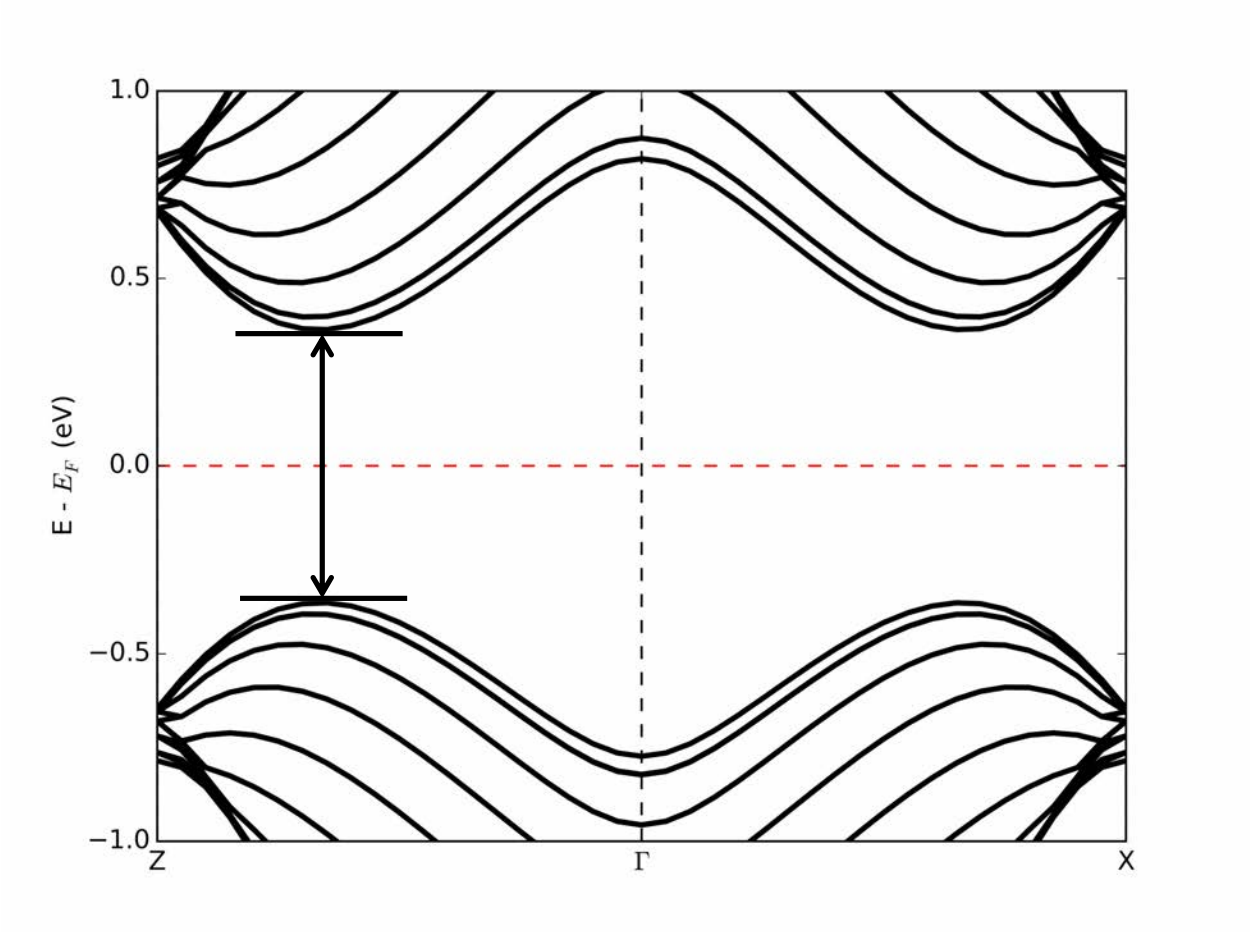



Figura 6.32: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB.

#### 6.2.1.2 Zigzag

Apresentamos a densidade de estados e estrutura de bandas para nanotubos BPC zigzag.

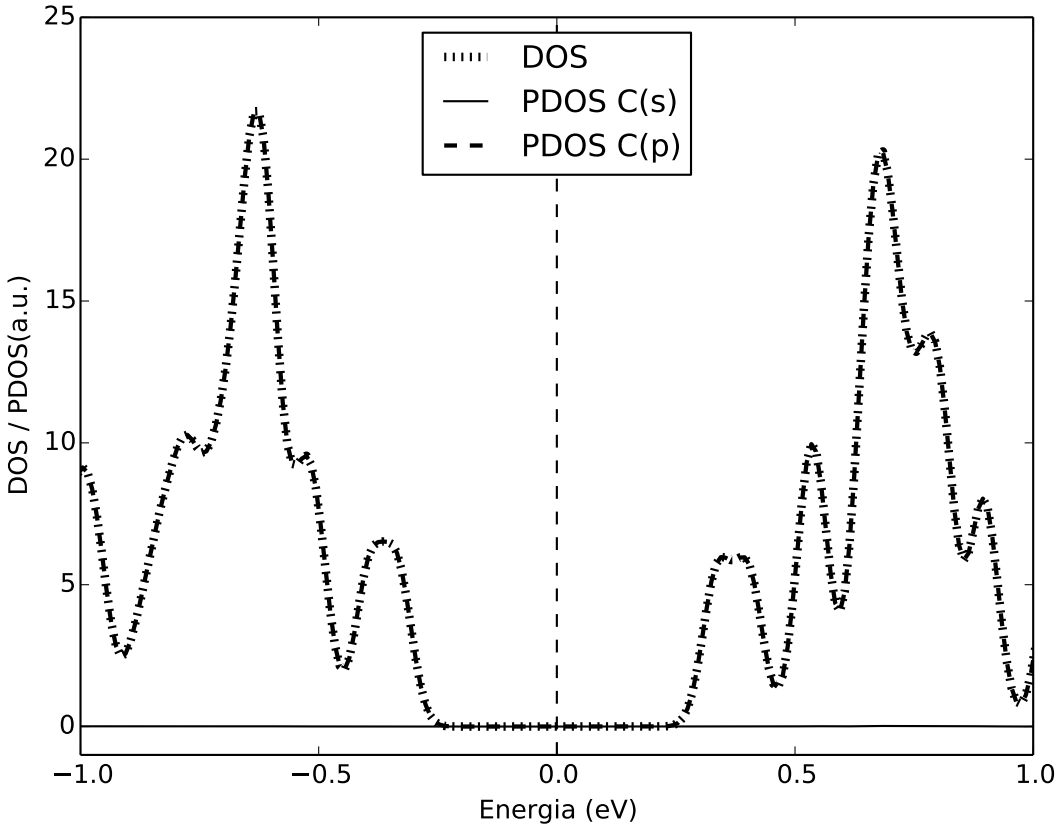



Figura 6.33: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB.

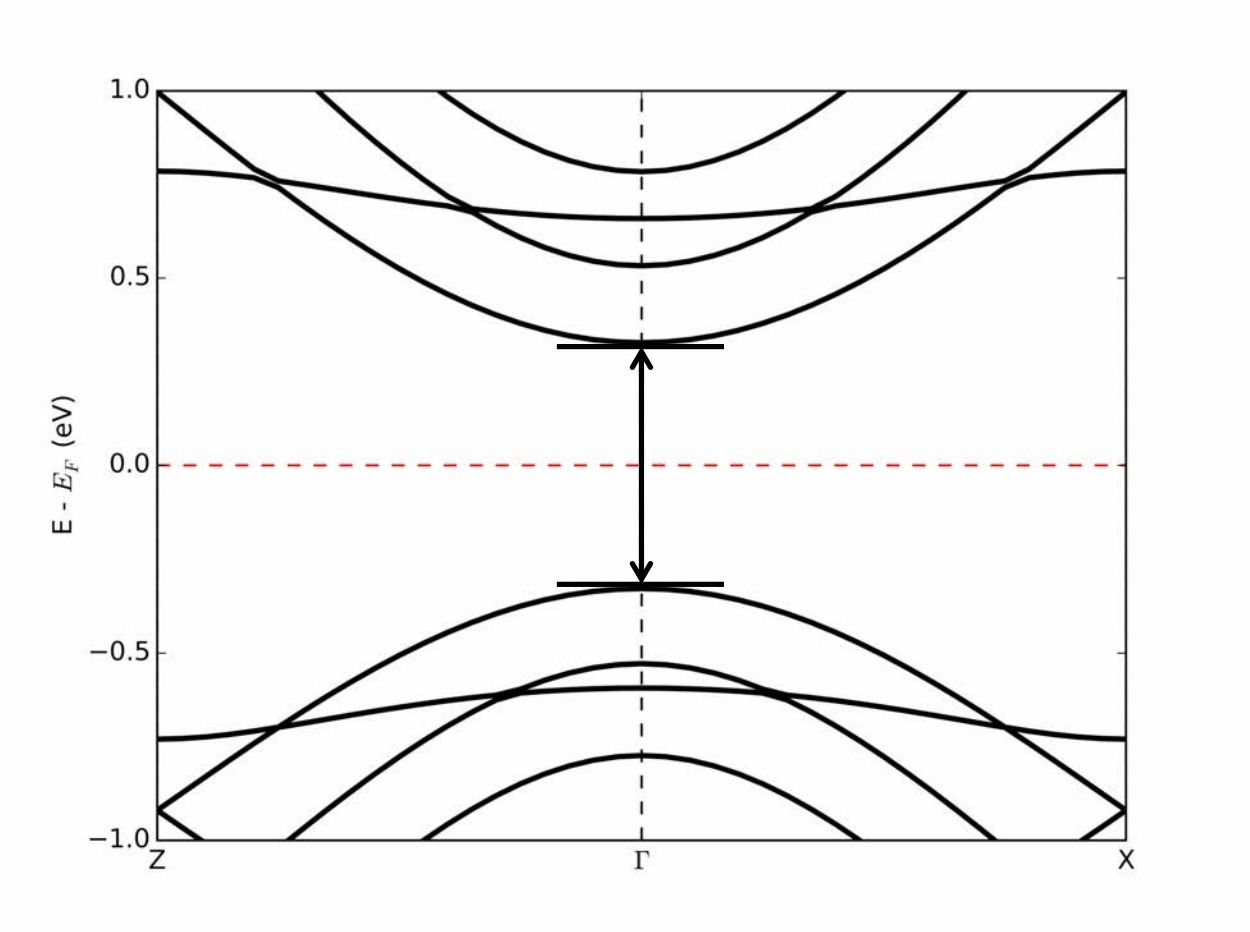



Figura 6.34: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB.

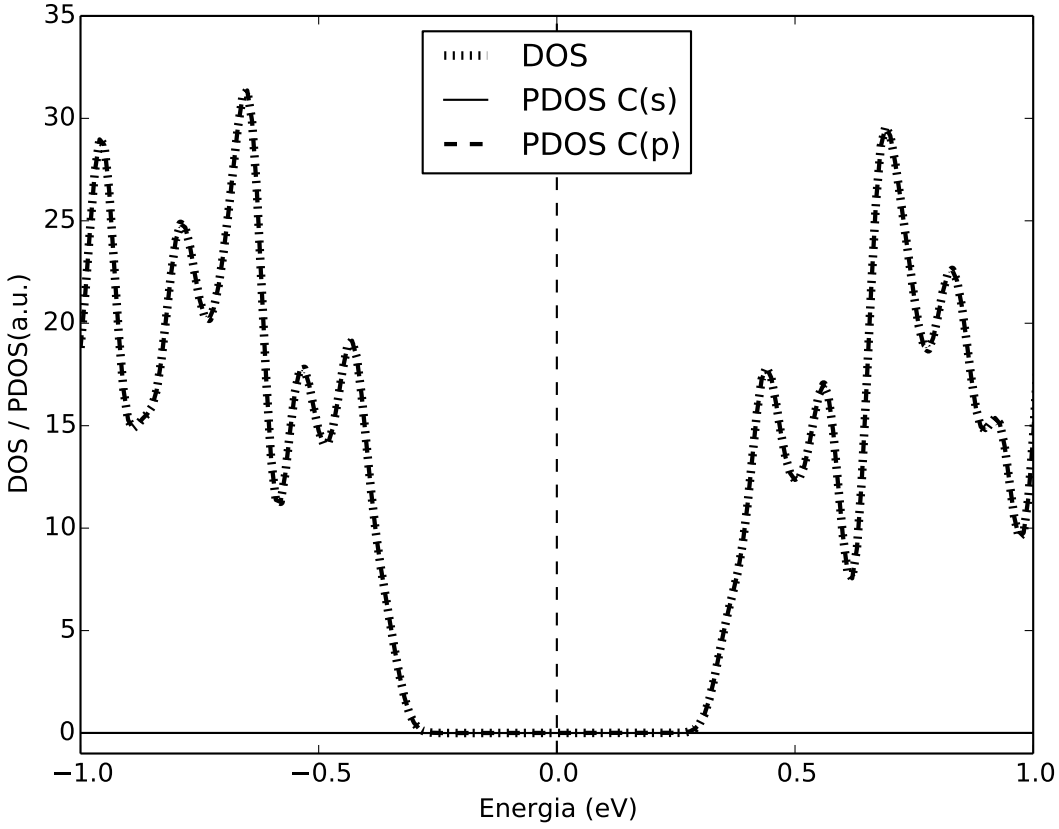



Figura 6.35: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB.

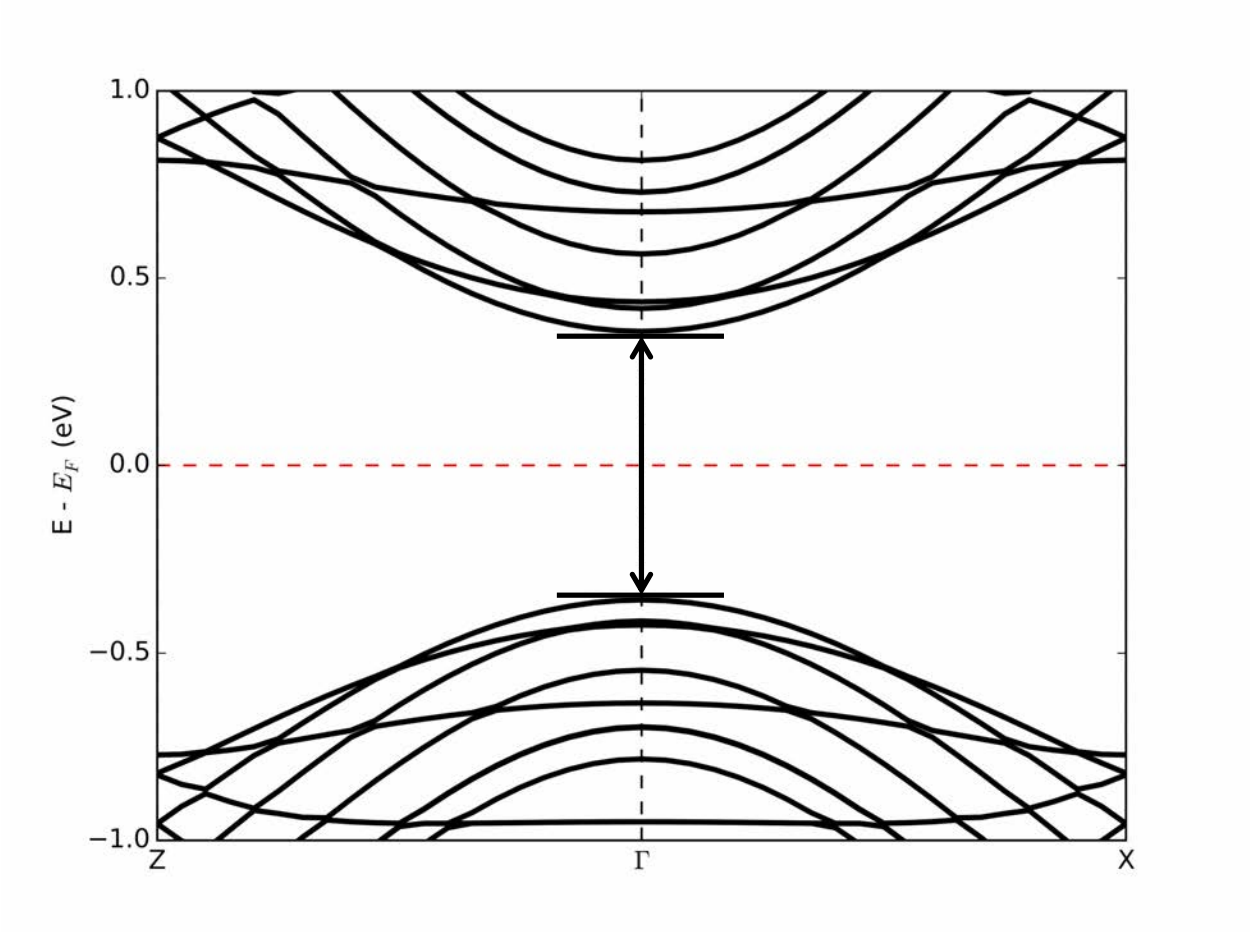



Figura 6.36: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB.

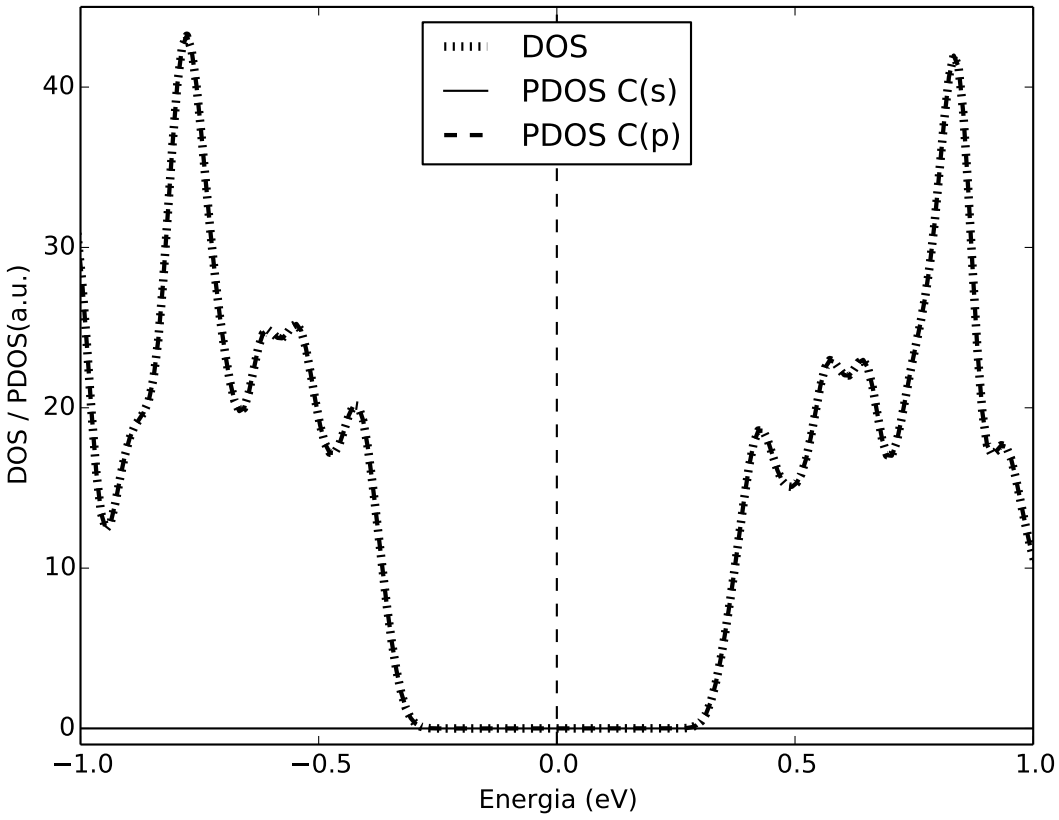



Figura 6.37: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB.

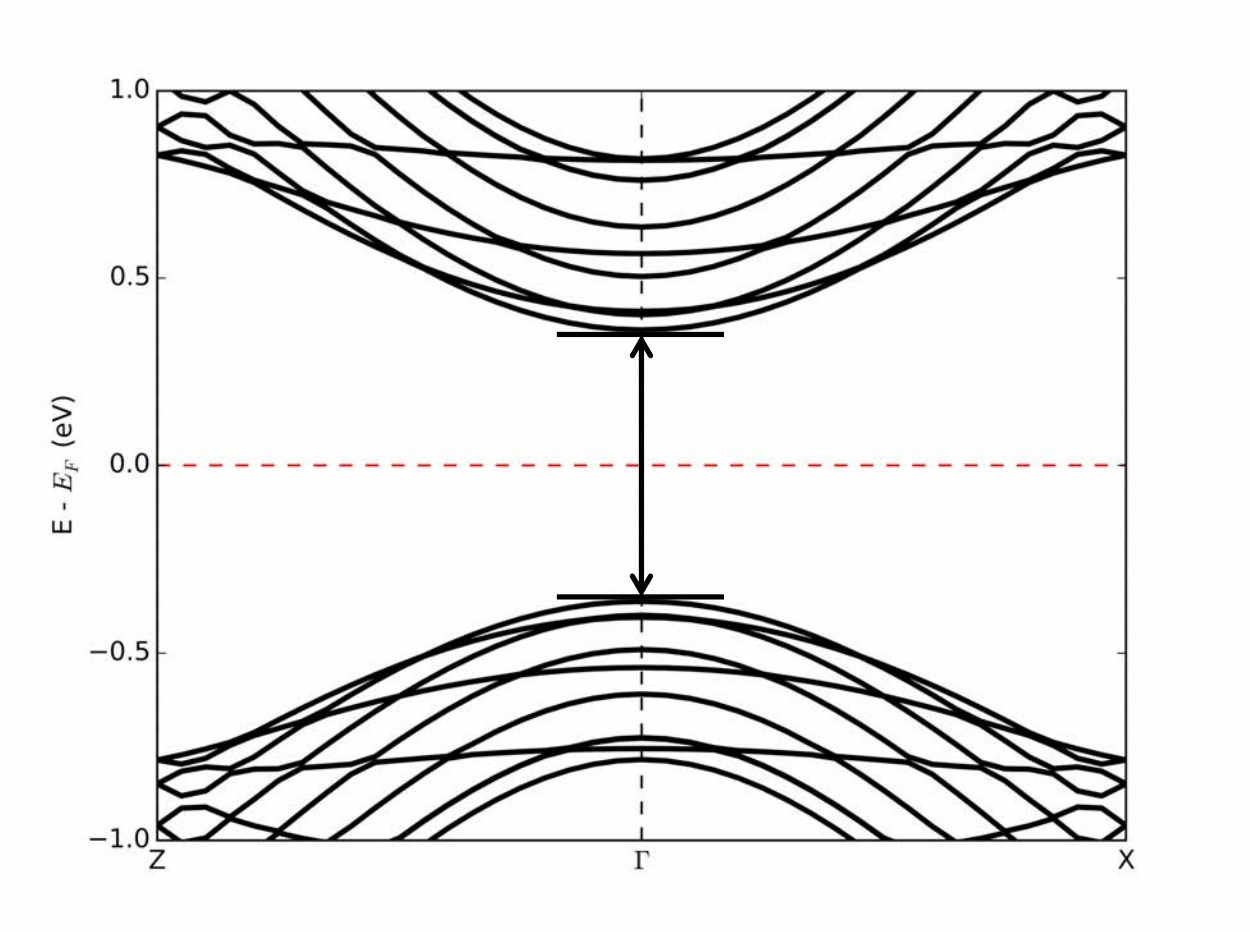



Figura 6.38: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB.

#### 6.2.1.3 Quiral

Apresentamos a densidade de estados e estrutura de bandas para nanotubos BPC quirais.

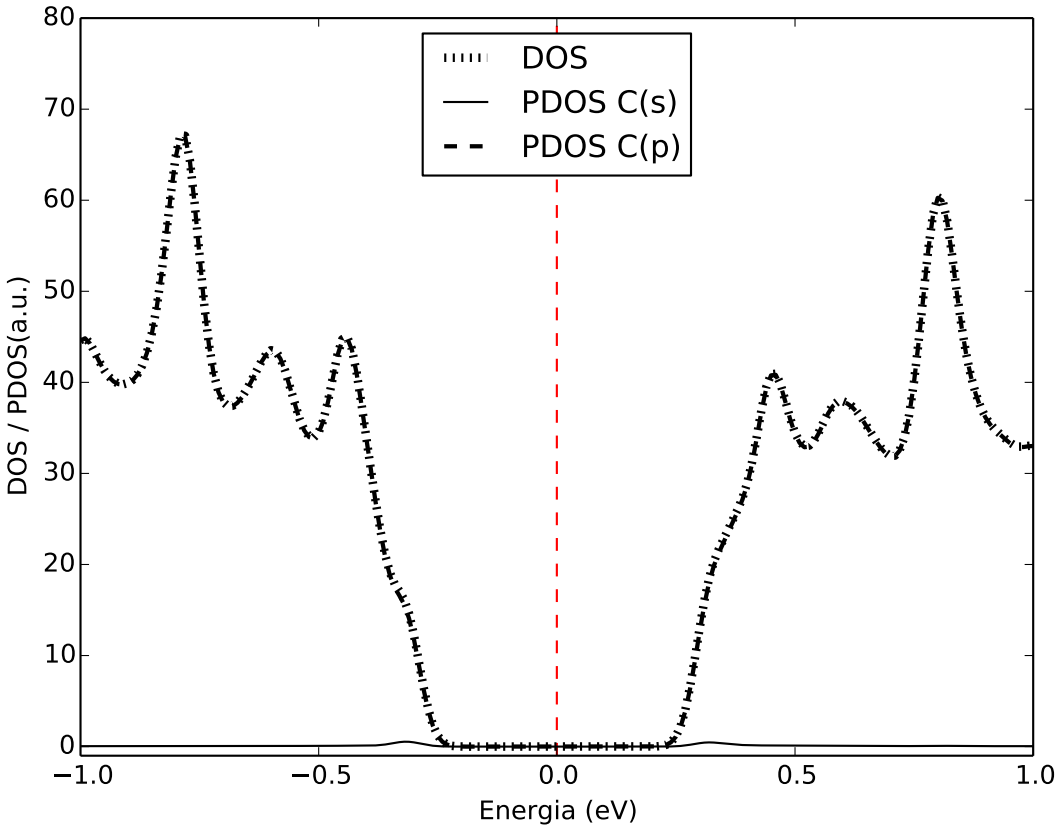



Figura 6.39: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB.

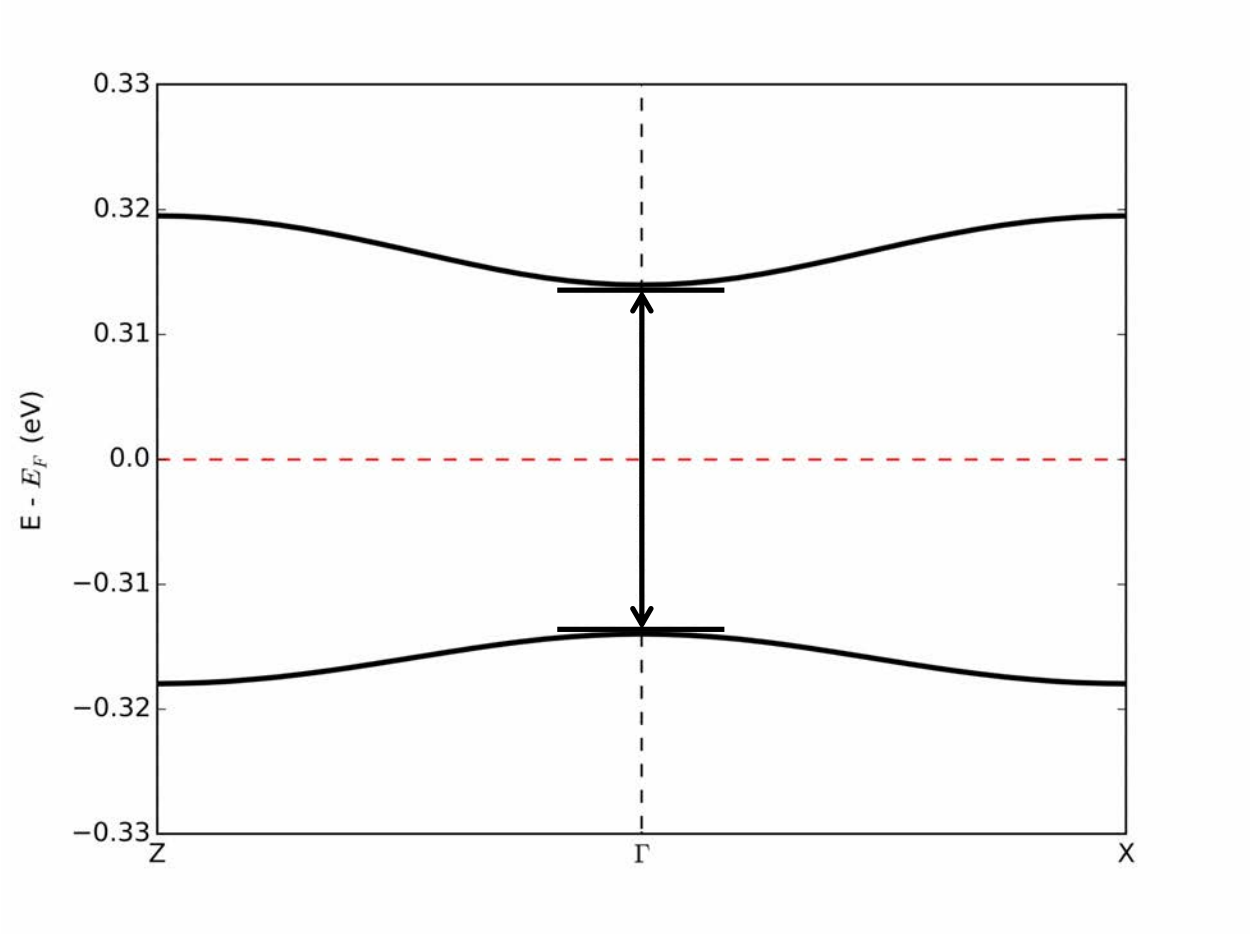



Figura 6.40: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB.

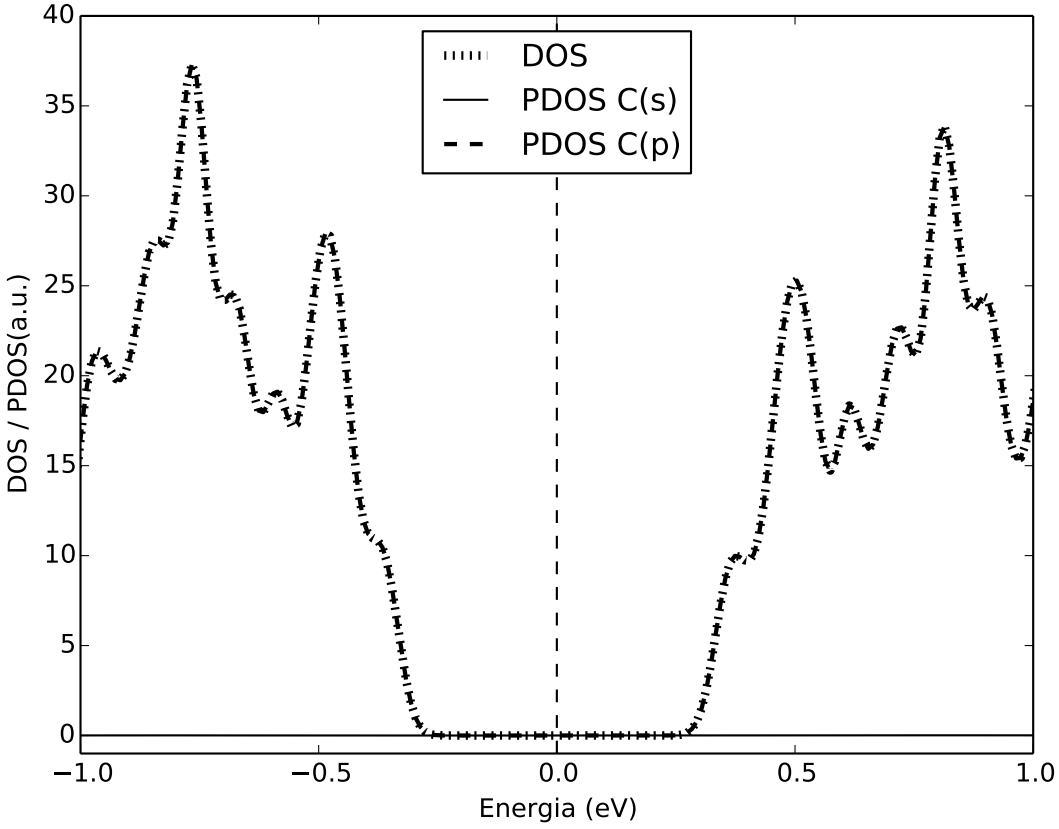



Figura 6.41: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB.

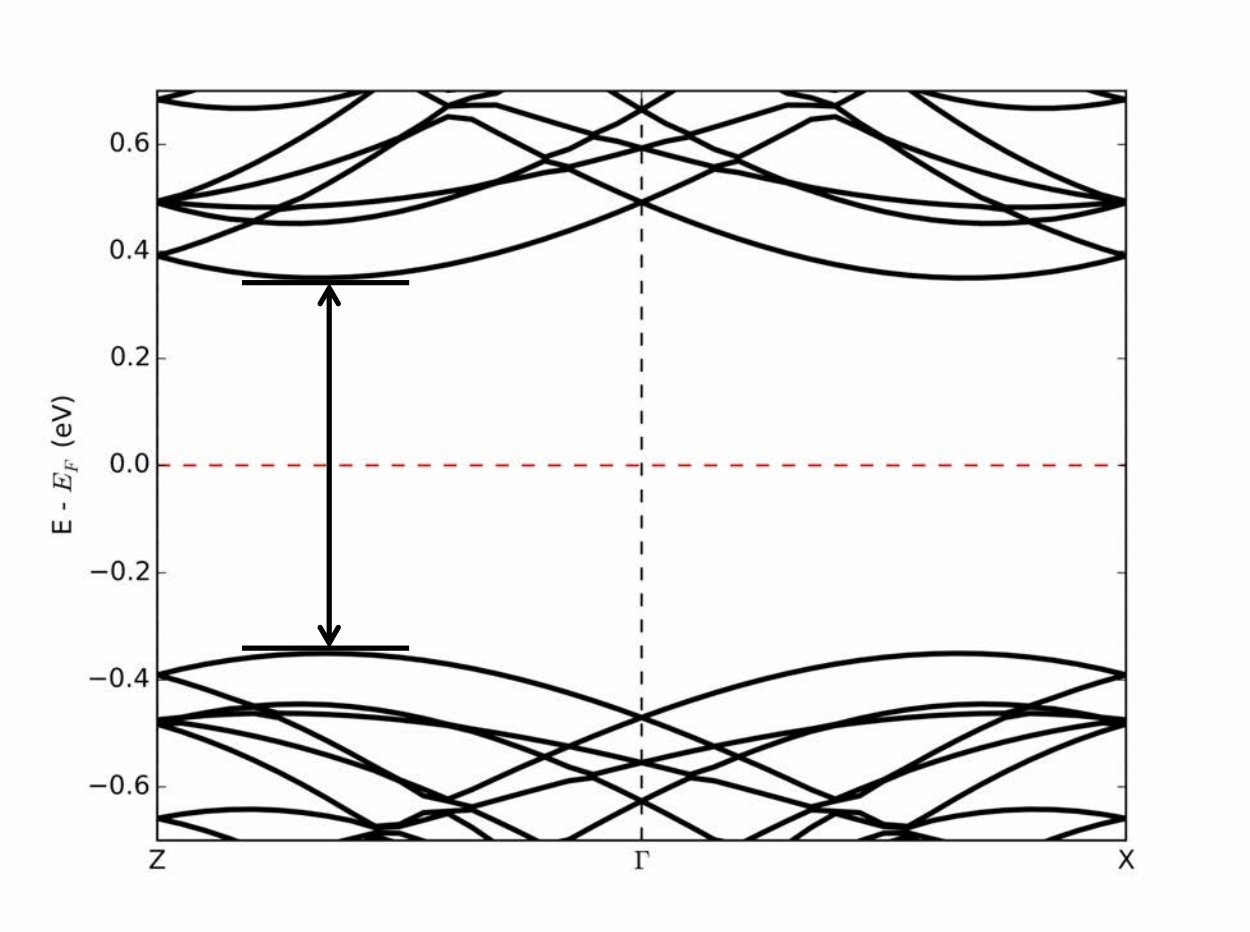



Figura 6.42: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB.

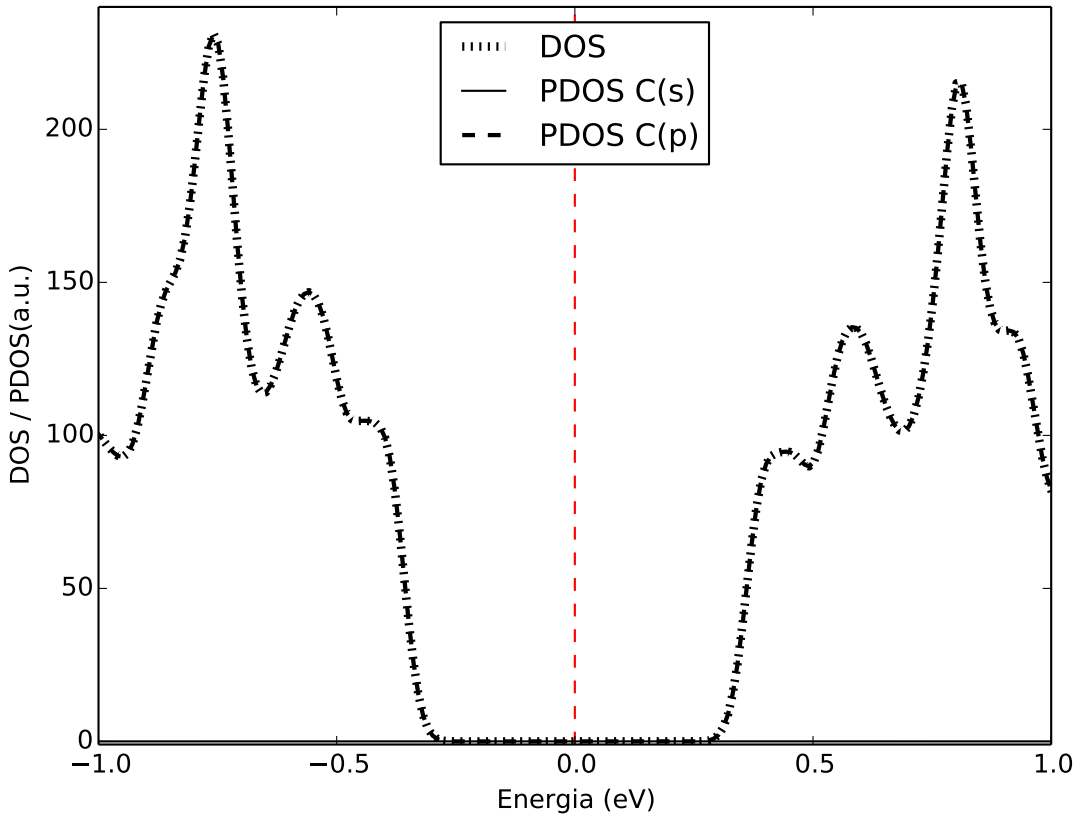



Figura 6.43: Densidade de estados total e parcial do nanotubo BPC de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB.

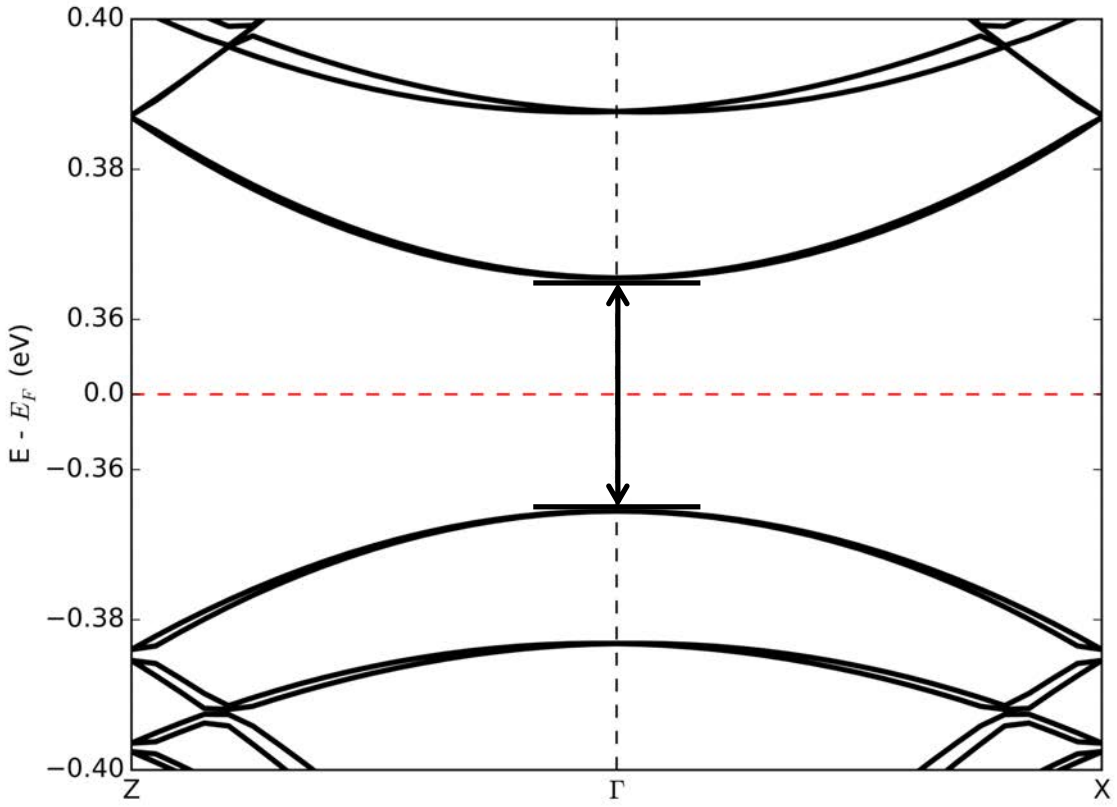



Figura 6.44: Estrutura de bandas do nanotubo BPC de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB.

### 6.2.2 Grafeno poroso (PG)

No caso do nanotubo PG, apresentamos na tabela 6.2 o número de átomos da célula unitária e o parâmetro de rede $c$ para cada um dos tubos de diferentes quiralidades. O padrão hexagonal é preservado a ligação nos anéis e entre os aneis são, 1.40Å e 1.48Å. Na figura 6.45 mostramos as estruturas do nanotubo formado pela folha PG, e na figura 6.46 apresentamos as células unitárias desses tubos e em seguida apresentamos o resultado para a Densidade de estados e estrutura de bandas para cada quiralidade do nanotubo. Nas seções seguintes apresentamos a densidade de estados total e parcial, e a estrutura de bandas em diferentes quiralidades do nanotubo PG.

Tabela 6.2: Informações estruturais da célula primitiva de nanotubos porosos PG. Coluna **N** e **c** indica o número total de átomos e o comprimento para uma célula unitária unidimensional respectivamente. **D-Map** e **D-Calc** indica o diâmetro do nanotubo predito pela expressão (6.4) e o valor medido usando a estrutura optimizada pelo DFTB+ respectivamente, enquanto $\Delta$D é definido como o módulo do percentual da diferença entre os valores preditos (pela equação 6.4) e valores medidos diretamente nas esturutras optimizadas pelo DFTB+.

| $(n,m)$ | $N$ | $c$**(Å)** | D-Map(Å) | D-Calc(Å) | $\Delta$D (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — |
| (4,4) | 144 | 6.782 | 16.84 | 16.21 | 3.74 |
| (8,8) | 288 | 6.784 | 33.69 | 33.18 | 1.51 |
| (10,10) | 360 | 6.784 | 42.11 | 41.30 | 1.92 |
| (6,0) | 216 | 11.778 | 14.59 | 14.79 | 1.37 |
| (12,0) | 432 | 11.758 | 29.18 | 28.98 | 0.67 |
| (15,0) | 540 | 11.756 | 36.47 | 35.83 | 1.75 |
| (6,2) | 936 | 46.378 | 17.53 | 17.38 | 0.83 |
| (8,2) | 504 | 19.658 | 17.53 | 17.38 | 0.83 |
| (12,2) | 3096 | 84.5045 | 31.89 | 31.49 | 1.25 |

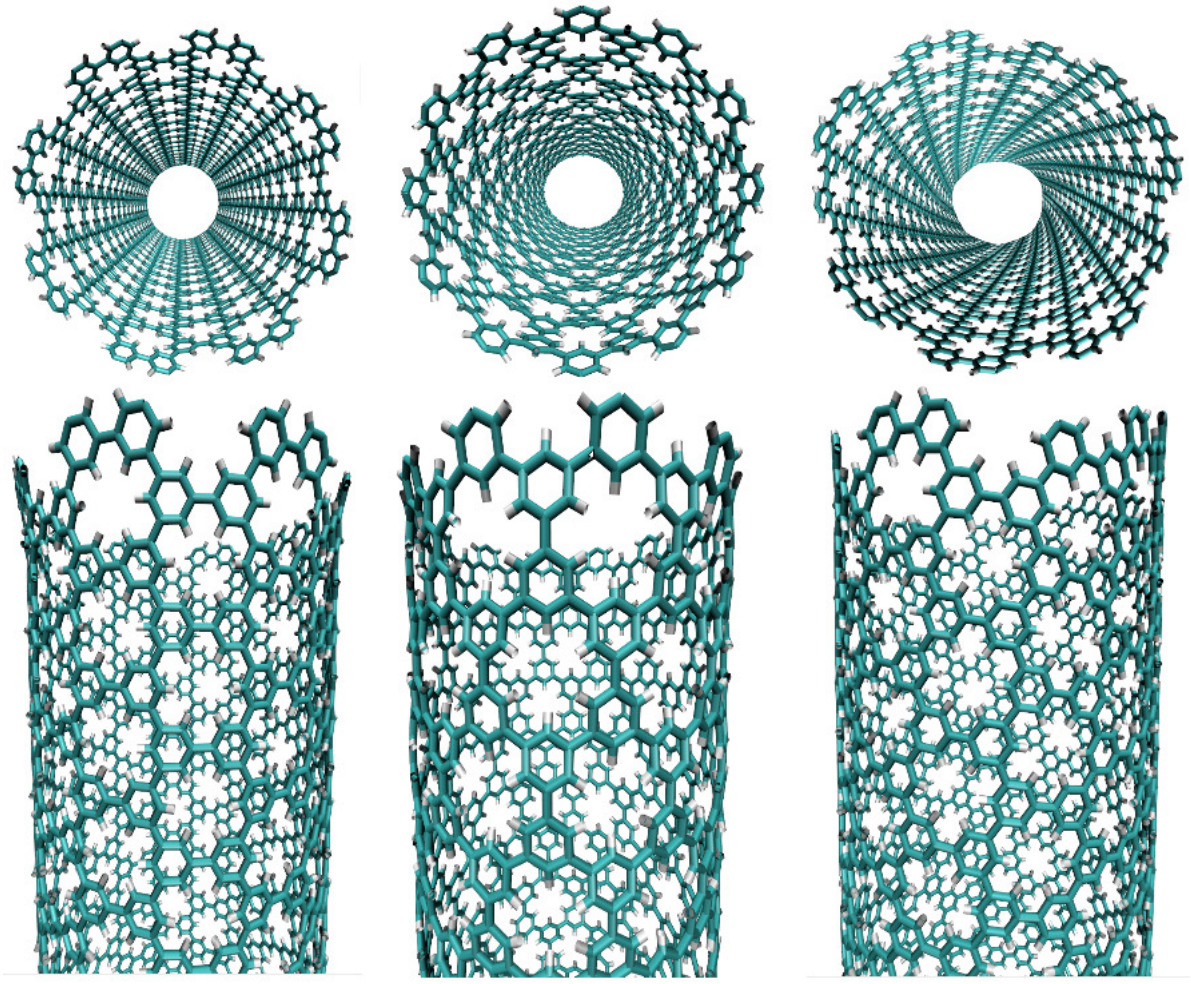


Figura 6.45: Formas estruturais do nanotubo de carbono poroso nas formas armchair, zigzag e quiral, respectivamente.

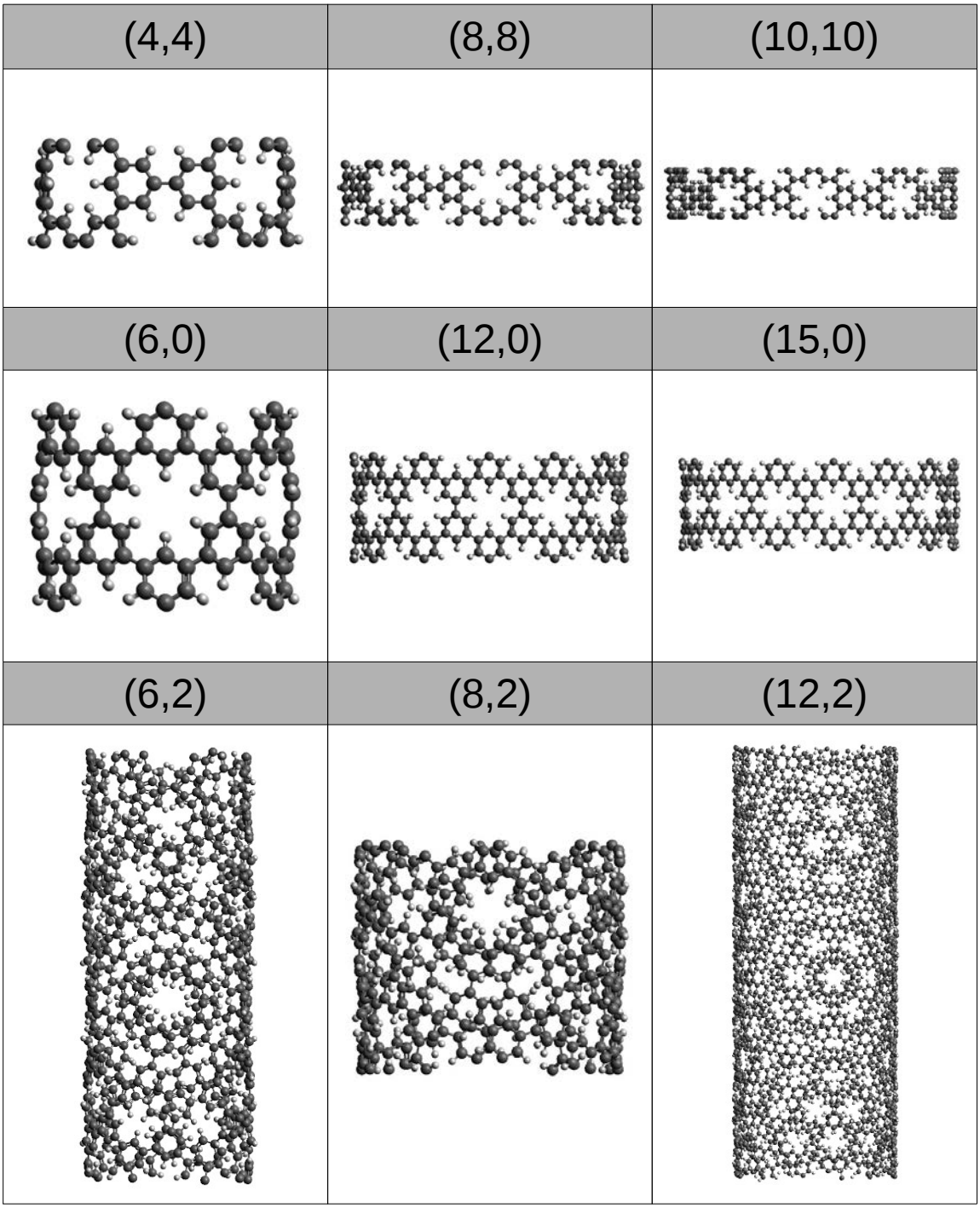



Figura 6.46: Células unitárias dos nanotubos formados pela membrana PG utilizada em nosso trabalho.

#### 6.2.2.1 Armchair

Apresentamos a densidade de estados e estrutura de bandas para nanotubos PG zigzag.

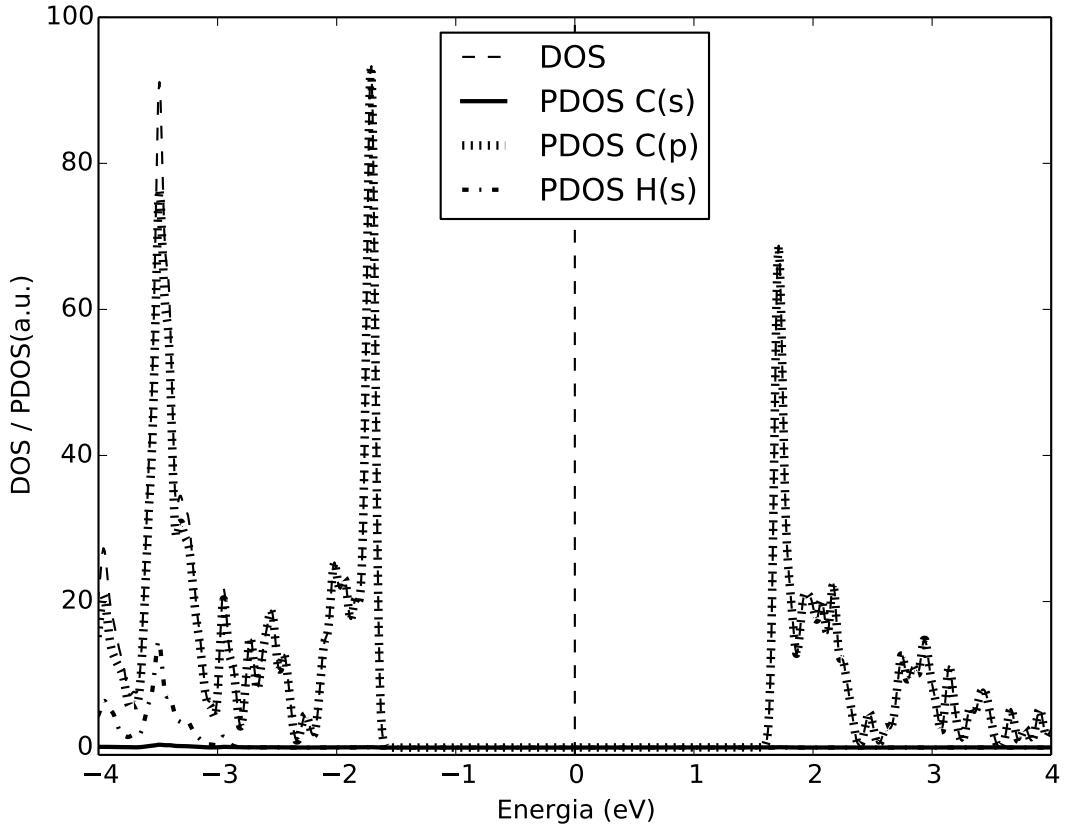



Figura 6.47: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB.

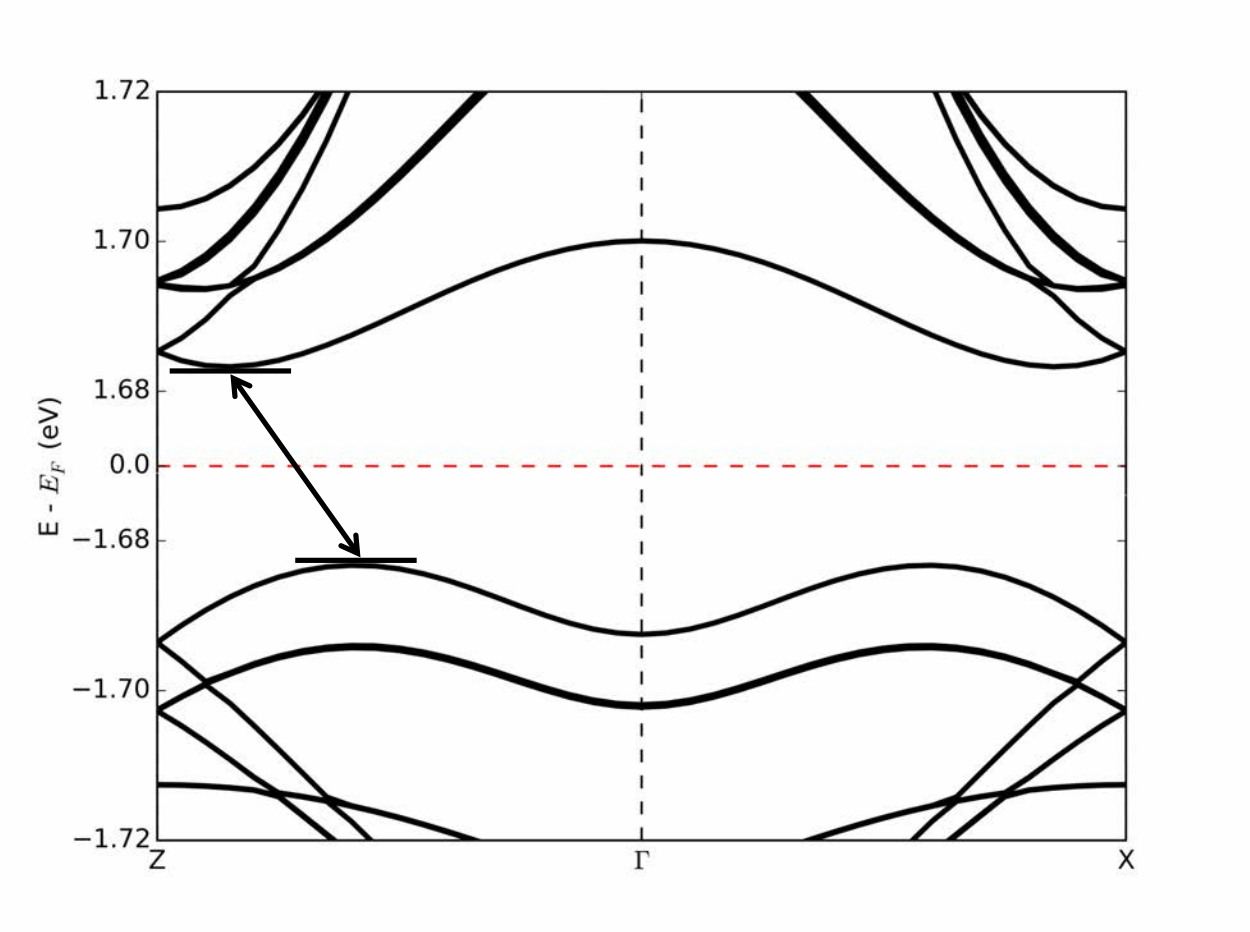



Figura 6.48: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (4,4), obtido através do método DFTB.

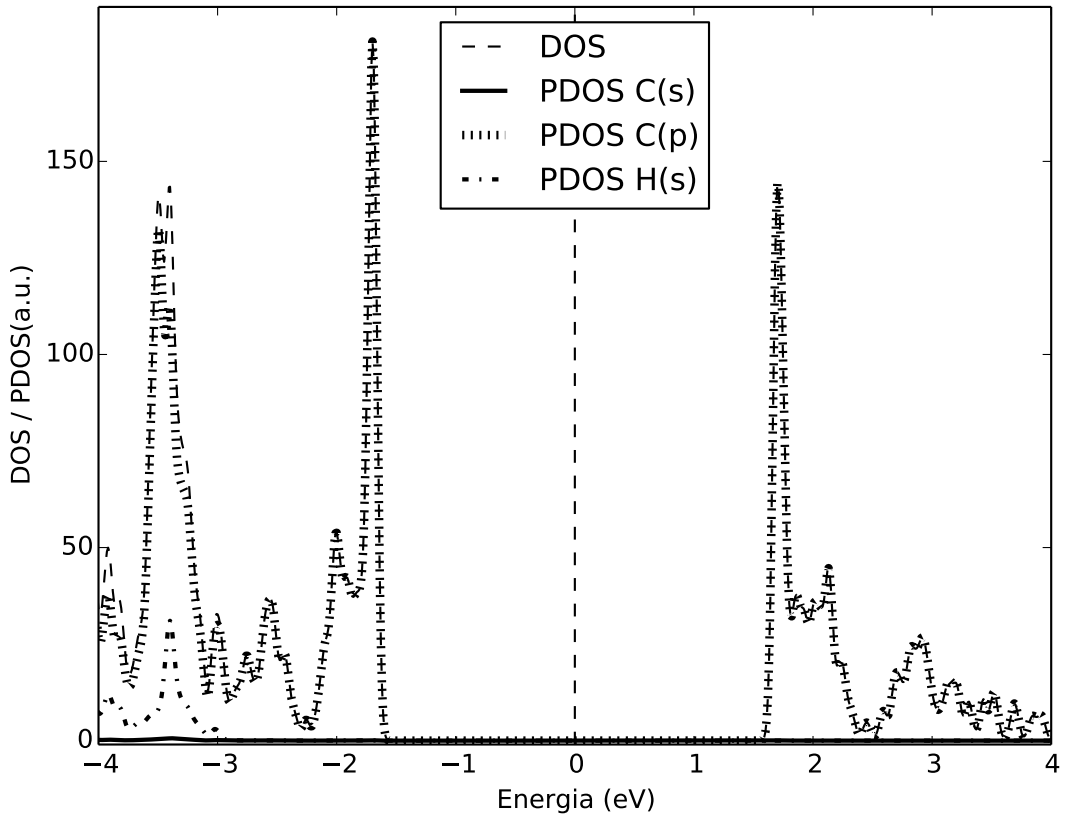



Figura 6.49: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB.

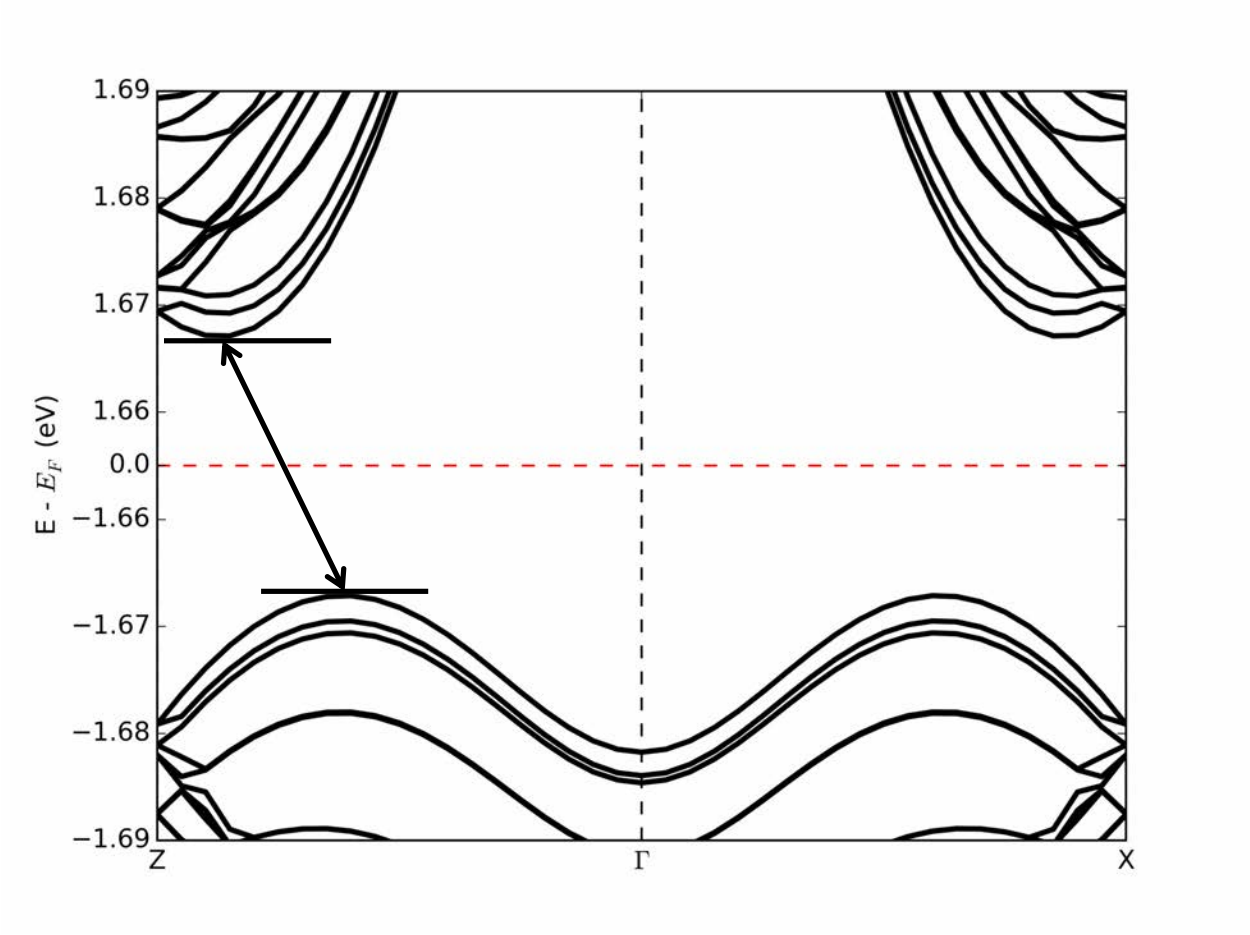



Figura 6.50: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (8,8), obtido através do método DFTB.

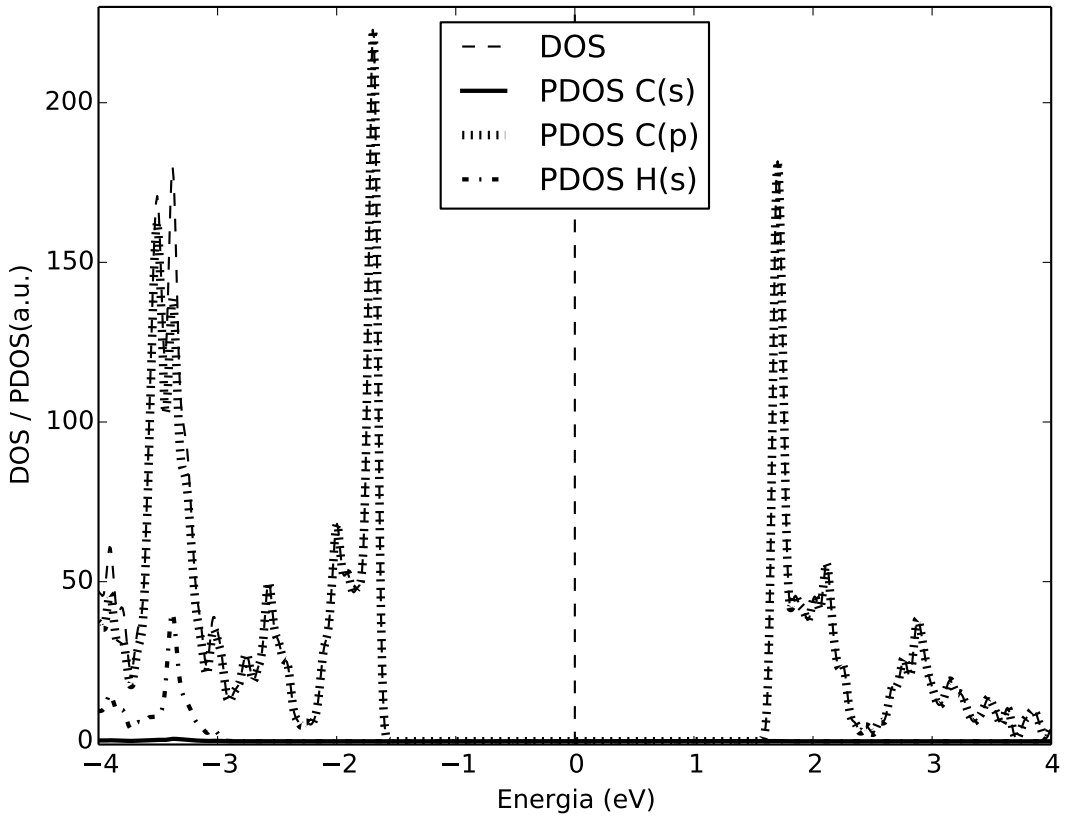



Figura 6.51: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB.

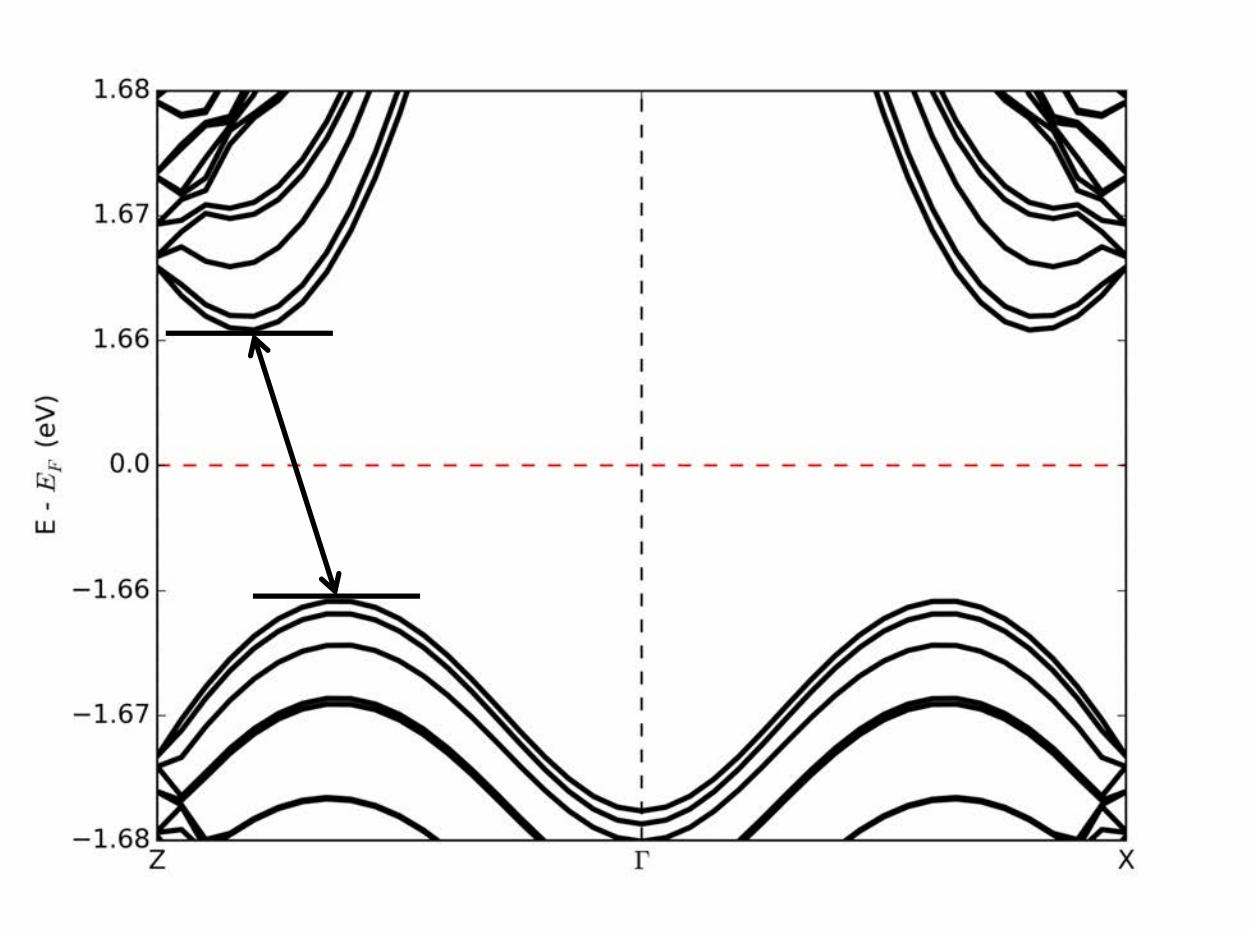



Figura 6.52: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (10,10), obtido através do método DFTB.

#### 6.2.2.2 Zigzag

Apresentamos a densidade de estados e estrutura de bandas para nanotubos PG zigzag.

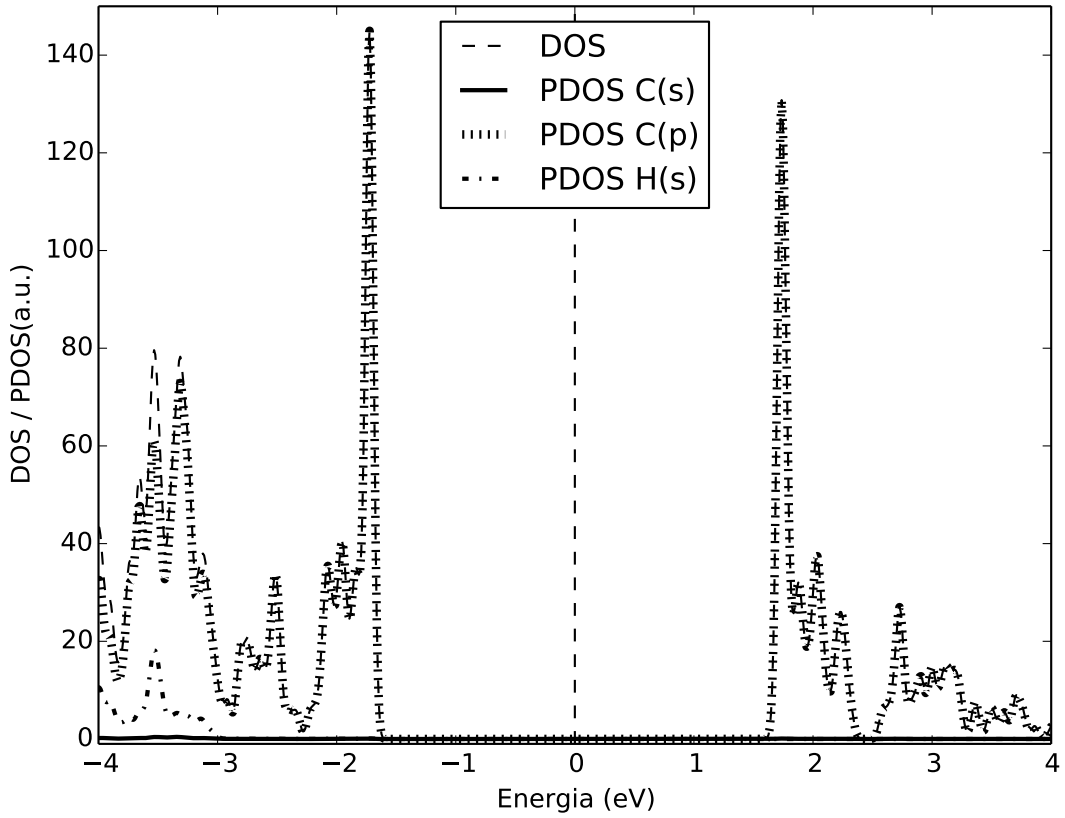



Figura 6.53: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB.

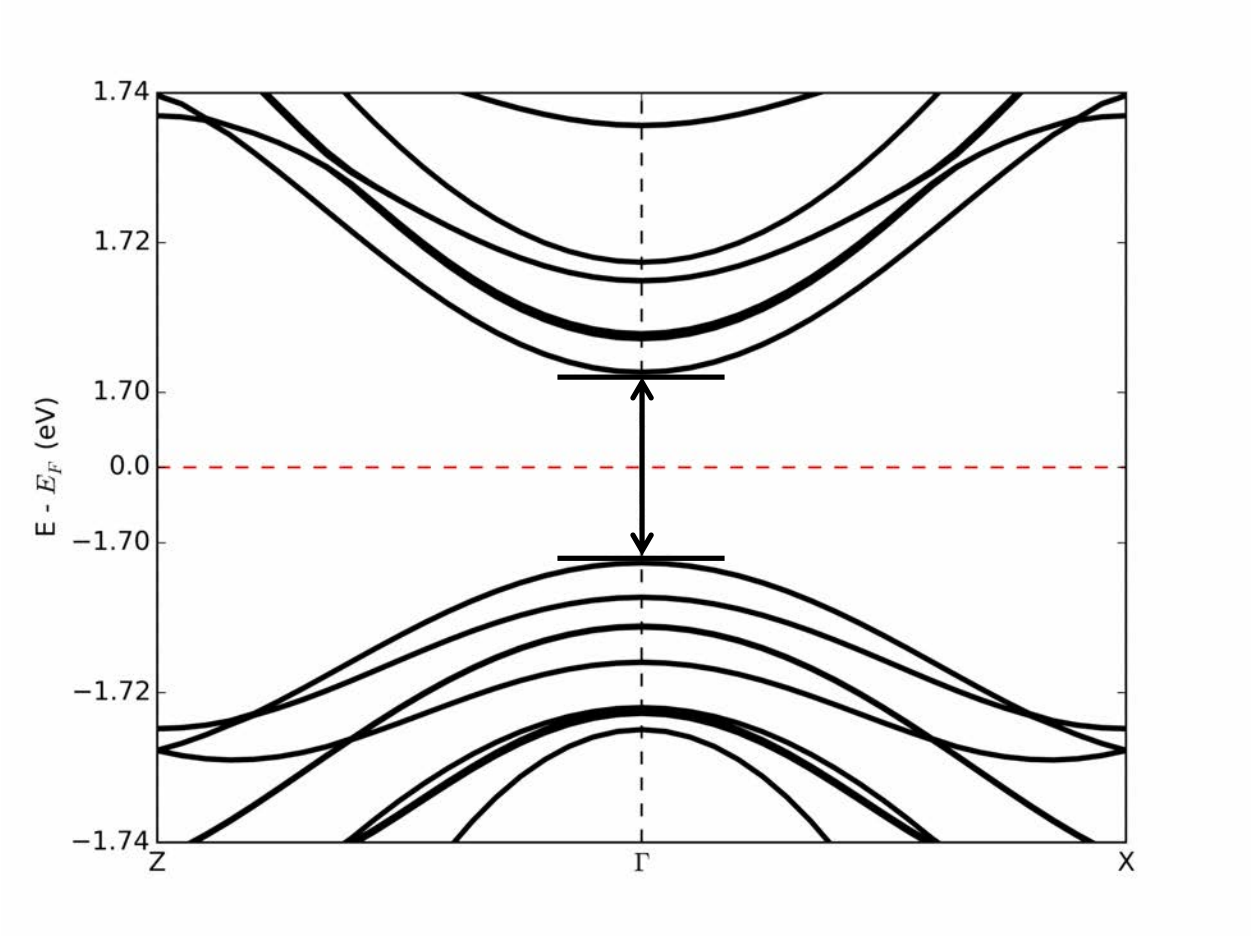



Figura 6.54: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (6,0), obtido através do método DFTB.

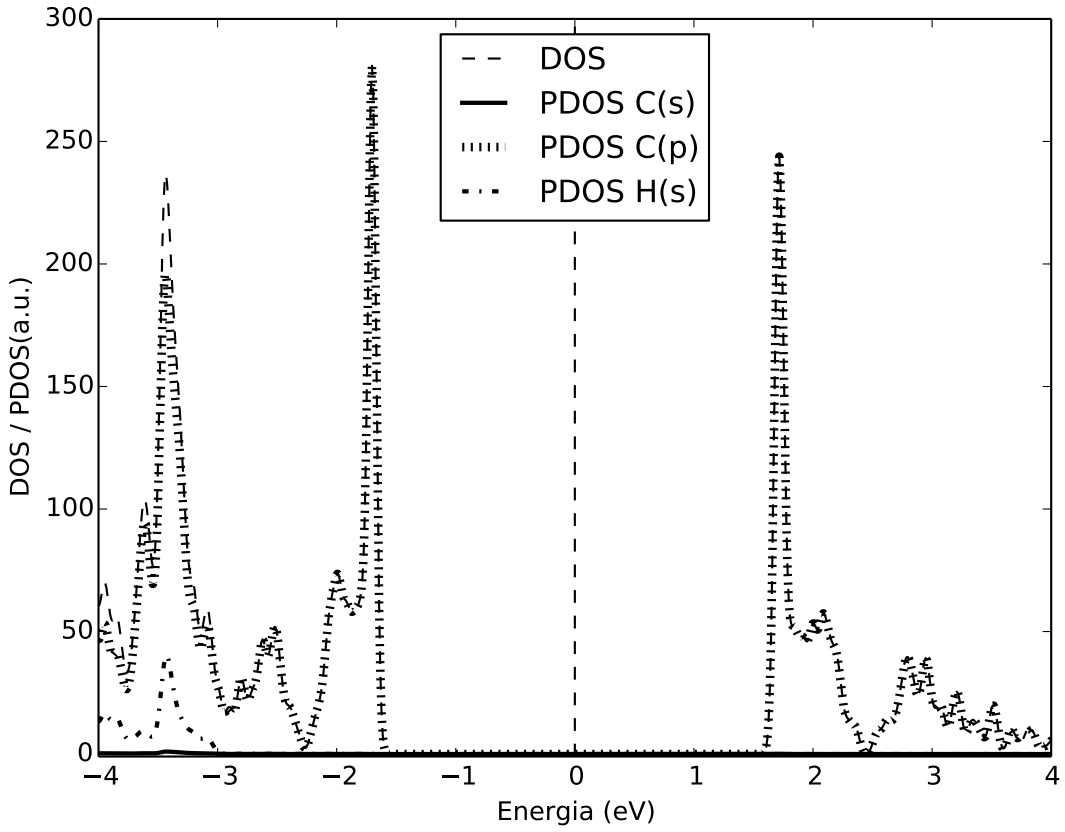



Figura 6.55: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB.

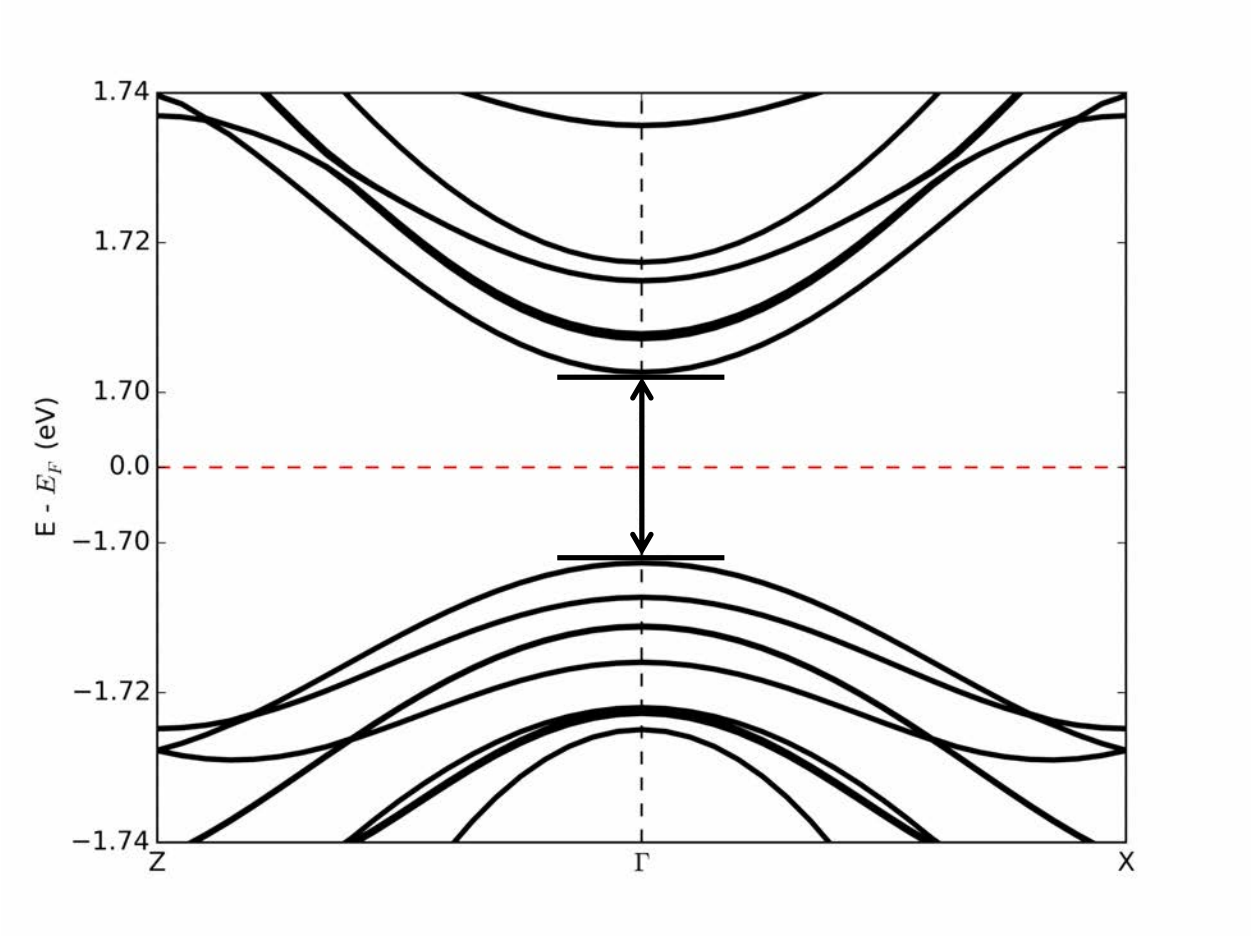



Figura 6.56: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (12,0), obtido através do método DFTB.

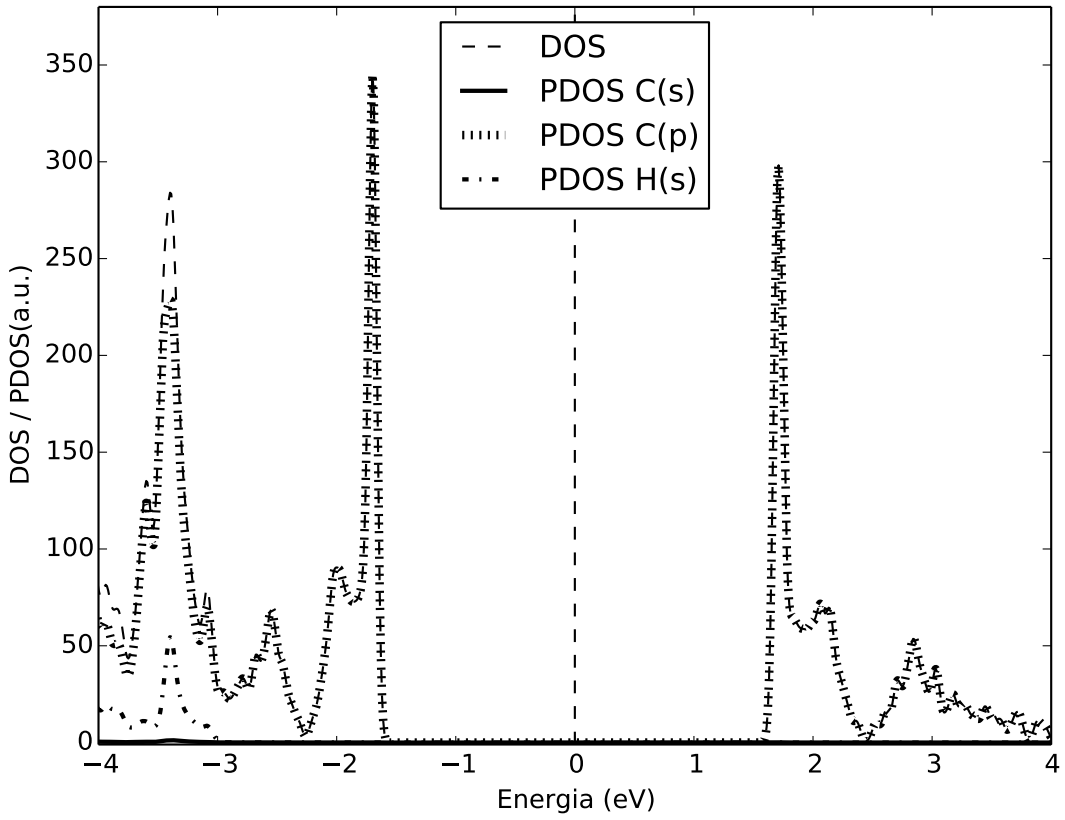



Figura 6.57: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB.

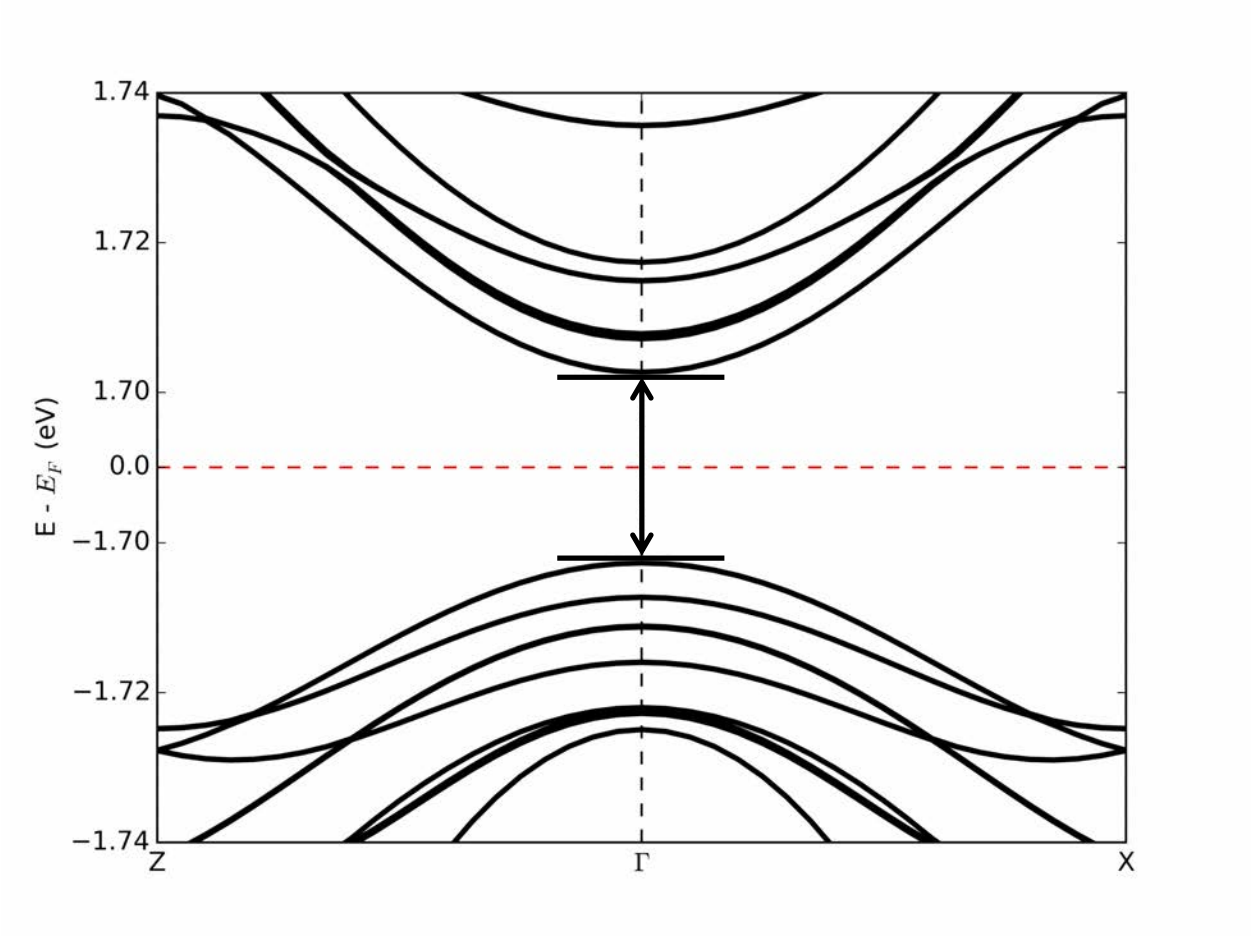



Figura 6.58: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (15,0), obtido através do método DFTB.

#### 6.2.2.3 Quiral

Apresentamos a densidade de estados e estrutura de bandas para nanotubos PG quirais.

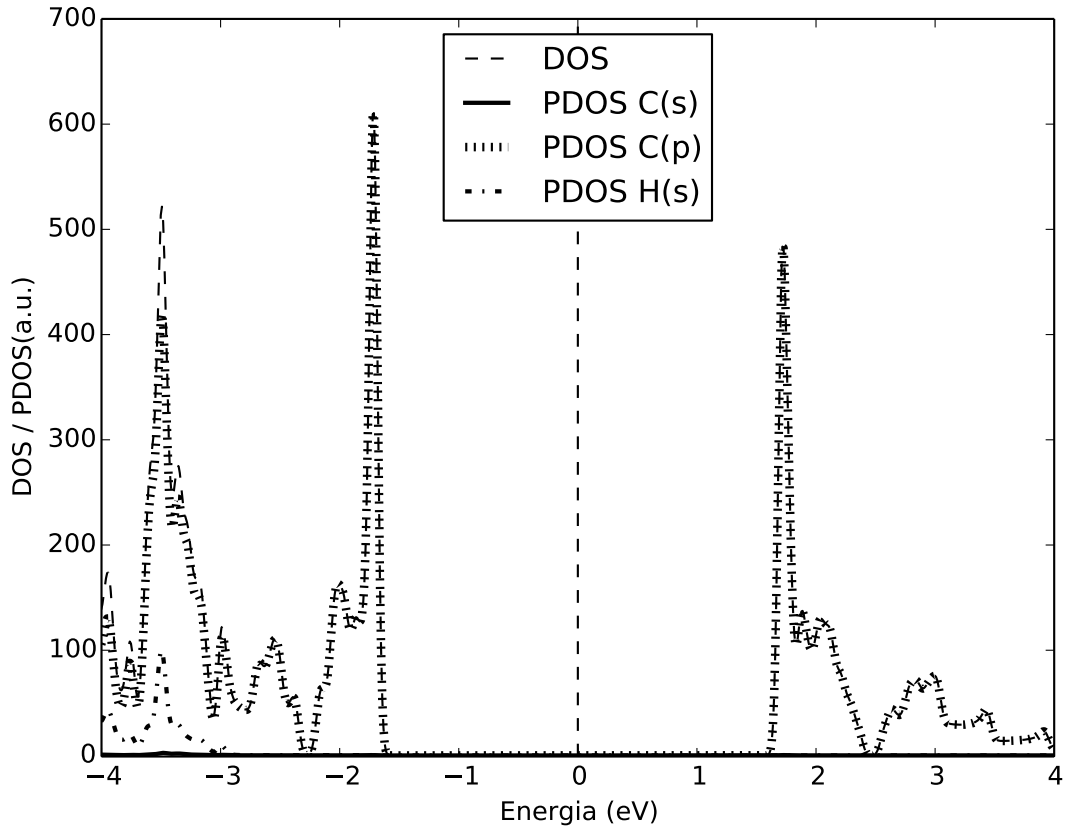



Figura 6.59: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB.

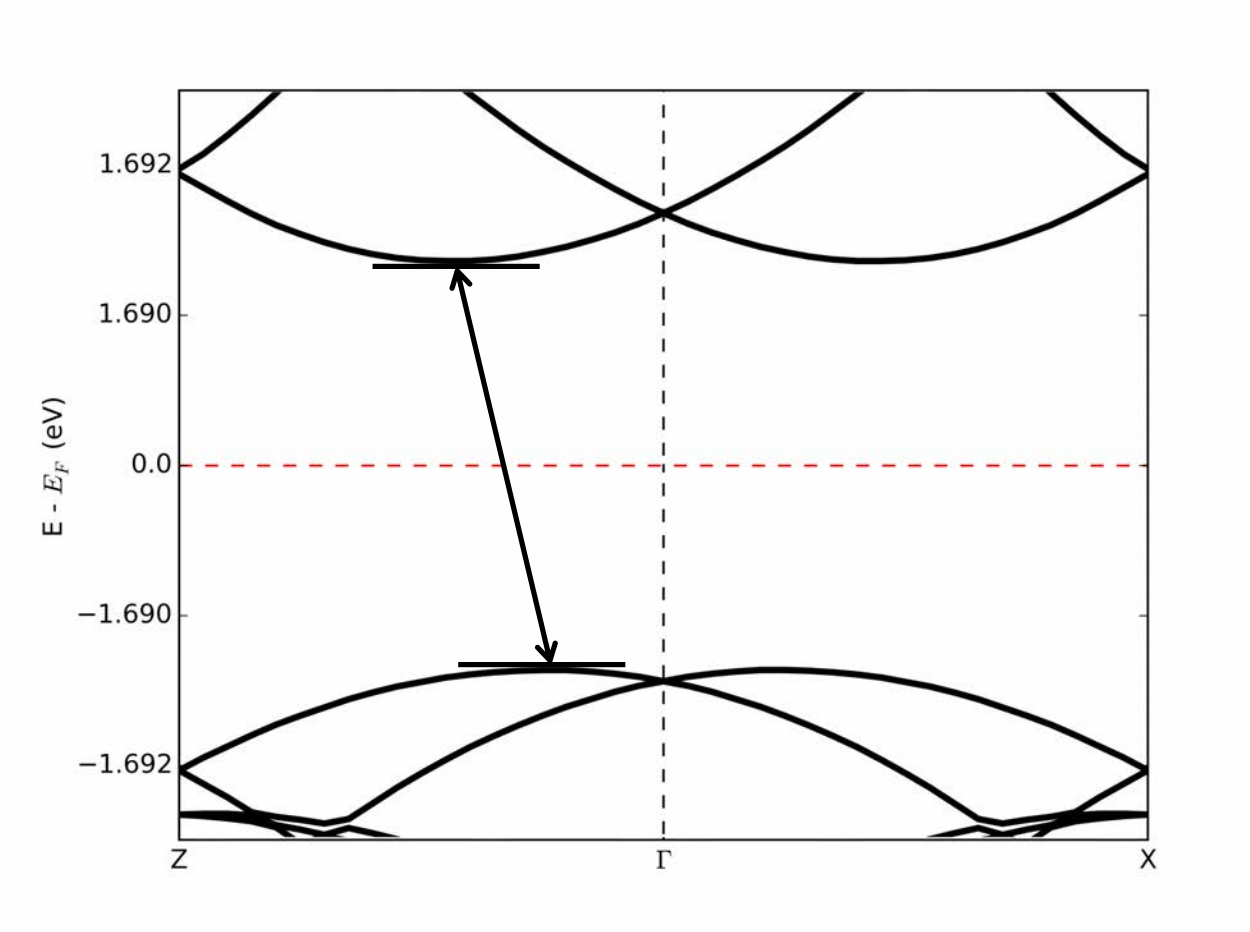



Figura 6.60: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (6,2), obtido através do método DFTB.

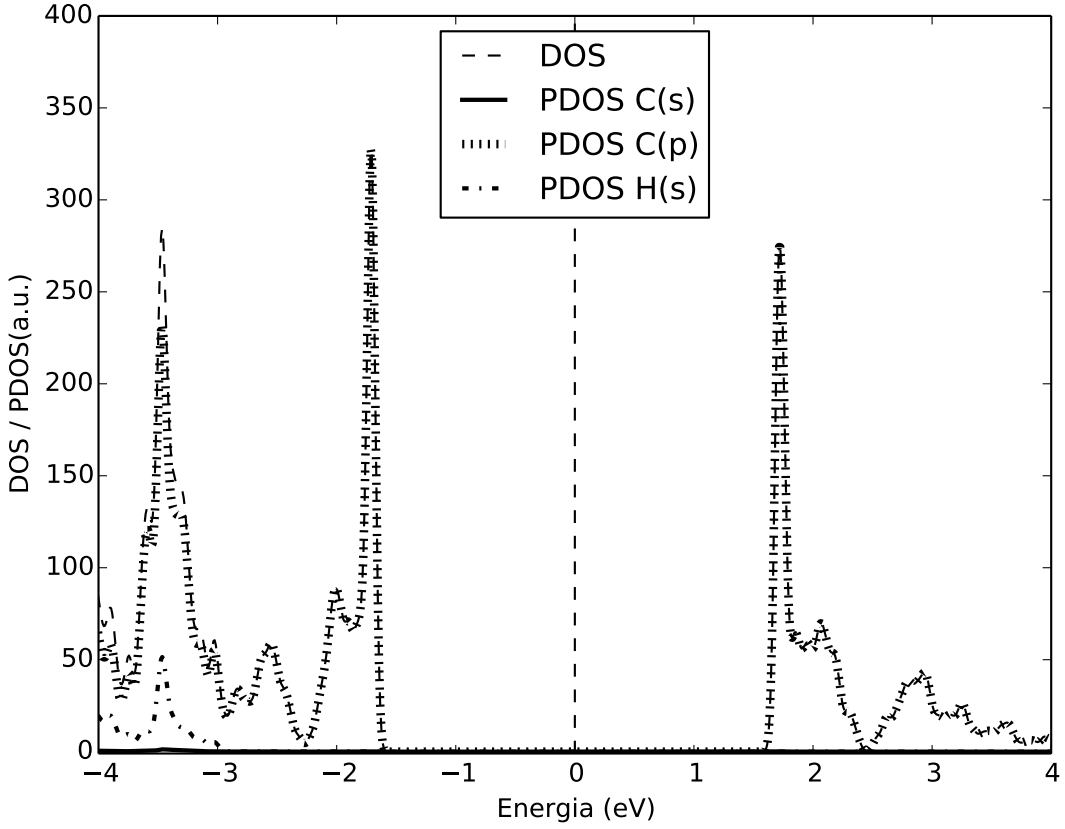



Figura 6.61: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB.

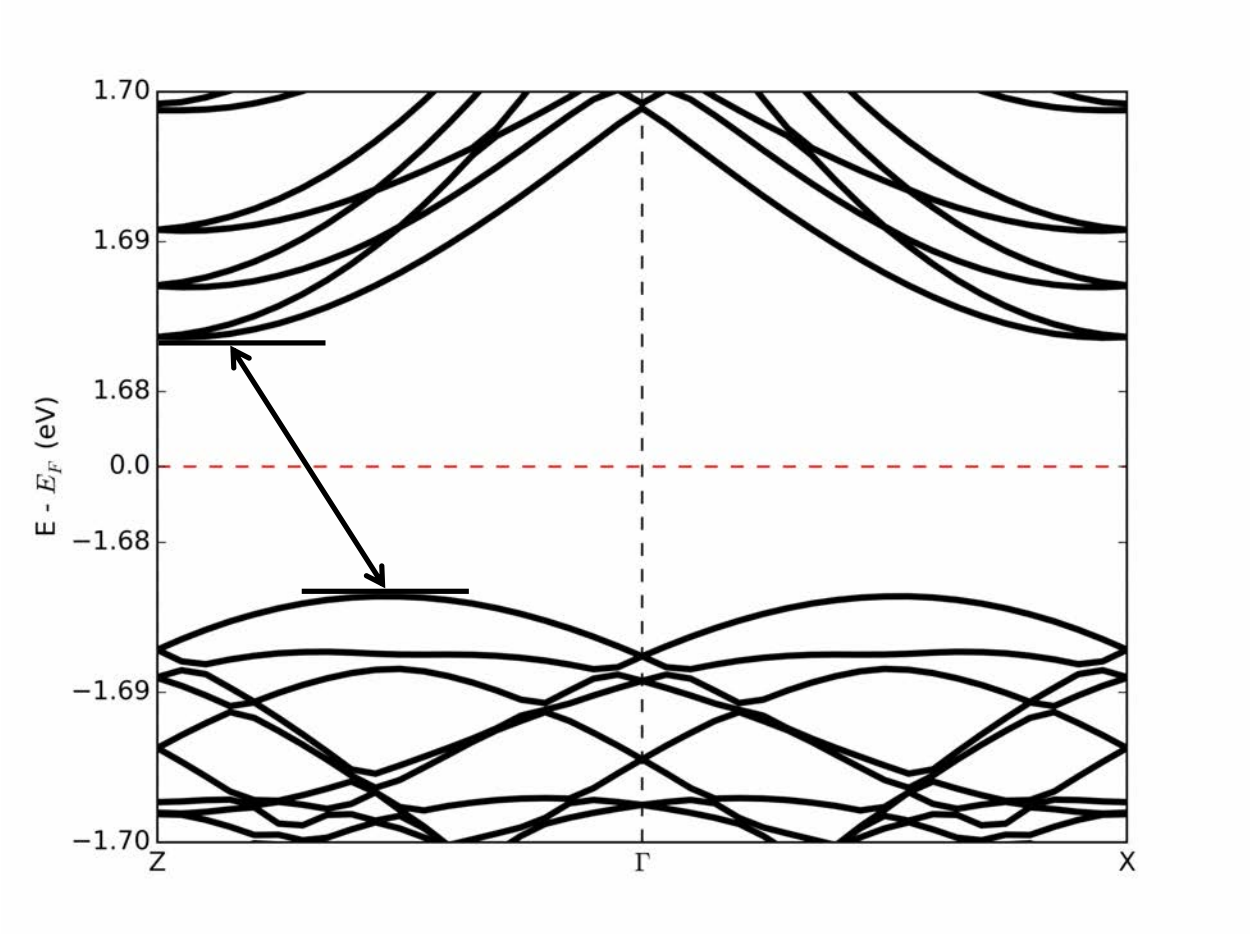



Figura 6.62: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (8,2), obtido através do método DFTB.

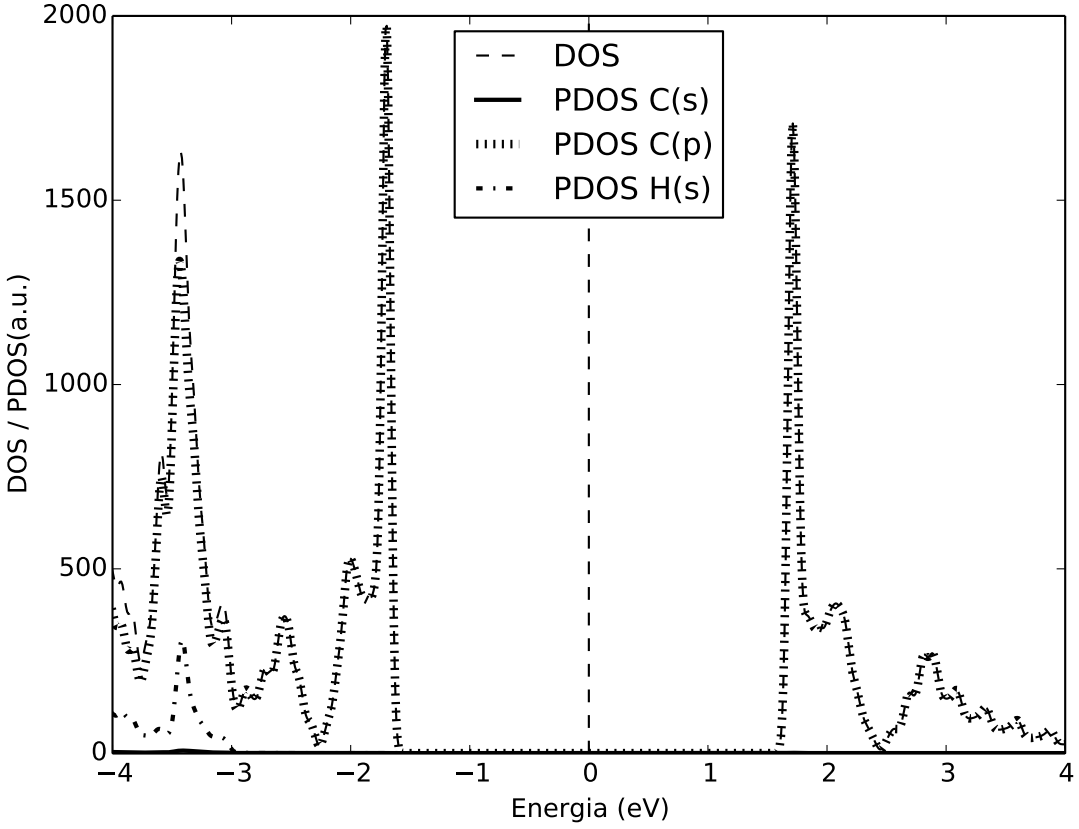



Figura 6.63: Densidade de estados total e parcial do nanotubo PG de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB.

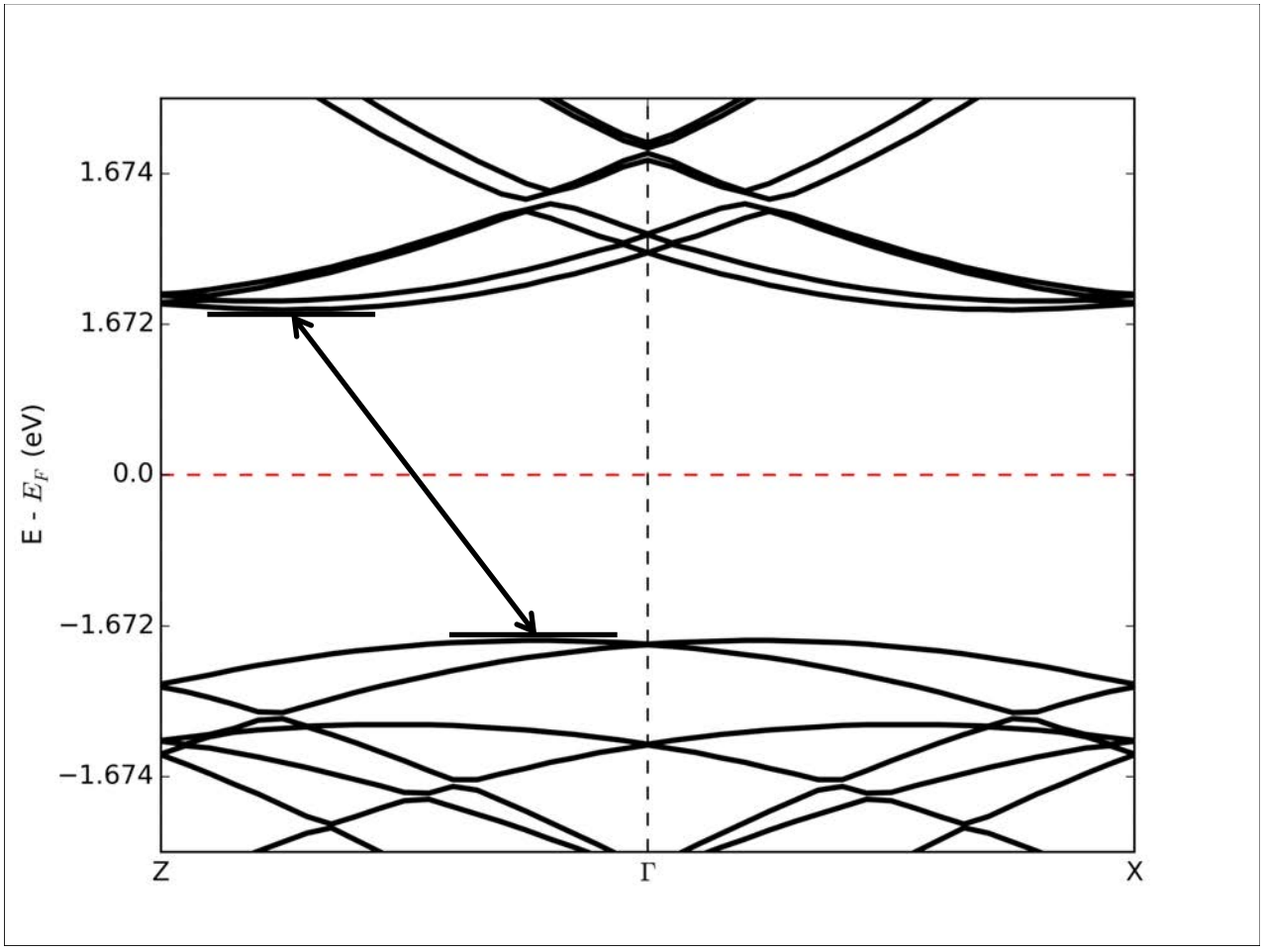



Figura 6.64: Estrutura de bandas do nanotubo PG de quiralidade (12,2), obtido através do método DFTB.

Na tabela 6.3 compilamos os dados do gap apresentados nos gráficos anteriores obtidos atráves do método DFTB.

| **Quiralidade** | **Gap(eV)** |
|---|---|
| Carbono Bifenileno | 0.736 |
| 4-4 | 0.674 |
| 8-8 | 0.722 |
| 10-10 | 0.727 |
| 6-0 | 0.655 |
| 12-0 | 0.715 |
| 15-0 | 0.723 |
| 6-2 | 0.628 |
| 8-2 | 0.701 |
| 12-2 | 0.731 |
| Grafeno Poroso | 3.268 |
| 4-4 | 3.367 |
| 8-8 | 3.334 |
| 10-10 | 3.322 |
| 6-0 | 3.405 |
| 12-0 | 3.350 |
| 15-0 | 3.337 |
| 6-2 | 3.381 |
| 8-2 | 3.367 |
| 12-2 | 3.344 |

Tabela 6.3: Tabela com os valores do Gap obtidos para cada um dos tubos e suas respectivas quiralidades comparados com os gaps das respectivas estruturas planares.

Nossos resultados mostram que em relação a otimização geométrica da estrutura dos nanotubos propostos, conseguimos obedecer muito bem as relações geométricas já estabelecidas e que puderam ser estendidas para os nanotubos porosos. Com erros máximos para o BPC(8,2) de 2.4% e 3.7% para o poroso(4,4), conforme apresentado nas tabelas 6.1 e 6.2.

É possível observar que a média do gap tanto para o nanotubo poroso quanto para o nanotubo BPC, tem valor próximo ao apresentado por suas folhas, sendo o nanotubo BPC um semicondutor com gap em torno de 0.7eV e o nanotubo poroso um isolante com gap em torno de 3.3eV.

Outro dado interessante é que ao passo que a quiralidade cresce no nanotubo BPC, seu gap aumenta; e no nanotubo poroso o gap diminui quando se aumenta a quiralidade, conforme é mostrado na figura 6.65.

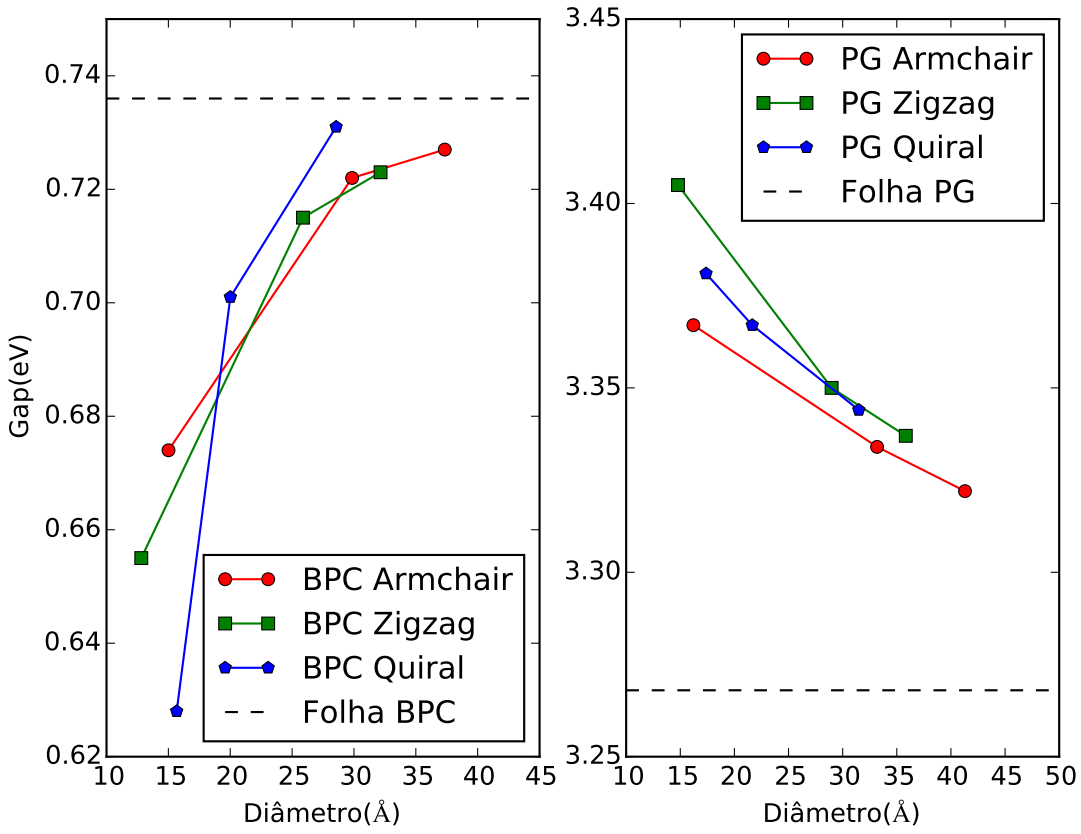



Figura 6.65: Gap Vs Diâmetro dos Tubos BPC e PG respecivamente.

# Capítulo 7

# Conclusões e Perspectivas

Em nosso trabalho estudamos algumas propriedades eletrônicas de nanotubos porosos e nanotubos BPC, como densidade de estados e estrutura de bandas, em suas quiralidades armchair, zigzag e quiral; utilizando o método DFTB. Utilizamos o software DFTB+, que é uma implementação do método DFTB que trabalha de forma eficiente e rápida. No estudo de propriedades mecânicas, nosso interesse foi verificar o comportamento do módulo de Young de um sistema BNC bi-dimensional, utilizando o software LAMMPS para simular sistemas nanoscópicos nos quais a interação interatômica é descrita pelo potencial reativo ReaxFF.

A metodologia do ReaxFF se mostrou bastante adequada para descrever sistemas B-N-C hexagonais, nos mostrando como é o comportamento após criarmos modificações na rede inserindo átomos de carbono em folhas de nitreto de boro, e inserindo átomos de B-N em folhas de grafeno.

A parametrização que utilizamos para estudar as propriedades mecânicas do sistema BNC descreve razoavelmente bem as propriedades elásticas do grafeno, nitreto de boro hexagonal e, possivelmente, sistemas B-N-C.

Foi possível observar que altas concentrações de carbono na folha de nitreto de boro fazem com que o módulo de Young seja insensível a diferenças configuracionais. Já em baixas concentrações o efeito do carbono na folha de nitreto de boro se traduz em um módulo de Young bastante sensível a diferenças configuracionais. Isso acontece independentemente de serem substituídos átomos de C na folha de nitreto de boro, ou serem substituídos átomos de B-N na folha de grafeno.

As curvas de densidade de estados parcial e total para os nanotubos de variadas quiralidades apresentaram comportamentos bastante semelhantes. Usualmente, as bordas da banda de valência e da banda de condução são compostas apenas dos orbitais p do carbono, tanto para o nanotubo poroso quanto para o nanotubo BPC. Já em relação a estrutura de bandas, no caso do BPC, o gap aumenta conforme aumentamos o diâmetro do tubo, enquanto no caso do poroso o gap diminui conforme aumentamos este diâmetro. Outro fato interessante foi que no estudo da geometria do sistema, verificamos que algumas

relações válidas para os nanotubos de carbono são facilmente mapeáveis para este novo material. Nós mostramos também, no início do capítulo de resultados, testes feitos com a folha de grafeno, a folha de grafeno poroso e a folha de carbono bifenileno, ambas foram descritas com ótima precisão.

O uso do método DFTB foi imprescindível para que fosse possível estudar essas estruturas usando um método quântico, visto que o número de átomos das células unitárias varia de aproximadamente 90 a 2800 átomos, o que representaria um custo computacional proibitivo utilizando o método DFT convencional. Usando métodos usuais de cálculo DFT, com nossos recursos computacionais atuais, temos como limite para se fazer simulação de otimização de geometria algumas centenas de átomos. O método DFTB possibilita, como mostramos em nosso trabalho, a realização de cálculos para modelos relativamente grandes; e o excelente desempenho desse método em comparação com cálculos feitos com DFT "puro"mostra que tal método é adequado para o estudo de novos sistemas moleculares. Podemos, além de investigar as conformações de menor energia, avaliar dinamicamente a estabilidade térmica do sistema, fazer um estudo da formação de estruturas (como por exemplo a geração do tubo BPC através da dehidrogenização do tubo poroso) ou estudar reações sobre superfícies.

Em estudos posteriores, pretendemos determinar o coeficiente de Poisson e outras propriedades de sistemas BNC; estudar o comportamento do módulo de Young deste sistema utilizando o método DFTB. Estudar as propriedades elásticas dos nanotubos PG e BPC utilizando a metodologia ReaxFF, e determinar a influência da expansão e compressão sobre os band gap dos nanotubos.

# Referências


[1] AK Geim and KS Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, pages 183–191, 2007. URL http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n3/abs/nmat1849.html. vii, 4

[2] W. Kohn and L. J. Sham. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 385(1951):1133–1138, 1965. 1, 7

[3] Klaus Capelle. A Bird ' s-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36:1318–1343, 2006. ISSN 0103-9733. doi: 10.1590/S0103-97332006000700035. 1

[4] Hossein A. Dabbagh, Elham Rasti, Philippe Le Grel, and Alexandre Hocquet. DFT, ab initio, NMR, and NBO analyses of N$\alpha$-substituted hydrazino acetamides: Experimental vs theoretical values. *Tetrahedron*, 66(13):2322–2330, March 2010. ISSN 00404020. doi: 10.1016/j.tet.2010.02.007. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402010001900. 1

[5] W. Sąsiadek, E. Kucharska, J. Hanuza, M. Mączka, A.A. Kaminskii, and H. Klapper. IR and Raman studies, and DFT quantum chemical calculations of the vibrational levels for $\alpha$-4-methylbenzophenone. *Vibrational Spectroscopy*, 43(1):165–176, January 2007. ISSN 09242031. doi: 10.1016/j.vibspec.2006.07.009. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203106001585. 1

[6] B. Hamad, Z. Charifi, H. Baaziz, and F. Soyalp. A DFT study of the electronic and magnetic properties of Fe2MnSi1xGex alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(20):3345–3350, October 2012. ISSN 03048853. doi: 10.1016/j.jmmm.2012.05.052. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885312004702. 1

[7] D. Porezag, Th Frauenheim, Th Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Physical Review B*, 51(19):12947–12957, 1995. ISSN 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.51.12947. 1, 15, 18

[8] Augusto F. Oliveira, Gotthard Seifert, Thomas Heine, and Hélio a. Duarte. Density-functional based tight-binding: An approximate DFT method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(7):1193–1205, 2009. ISSN 01035053. doi: 10.1590/S0103-50532009000700002. 1, 15

[9] a. C T Van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William a. Goddard. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396–9409, 2001. ISSN 10895639. doi: 10.1021/jp004368u. 2, 26, 49

[10] Henry Petroski. *The Pencil: A History of Design and Circumstance*. Knopf, New York, 2011. ISBN 0307772438. URL http://books.google.com/books?id=ScgxcEGM_igC&pgis=1. 2

[11] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, November 1991. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/354056a0. URL http://dx.doi.org/10.1038/354056a0. 2

[12] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, and C. S. Yannoni. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes. *Nature*, 366 (6451):123–128, November 1993. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/366123a0. URL http://dx.doi.org/10.1038/366123a0. 3

[13] Abdelkader Kara, Hanna Enriquez, Ari P. Seitsonen, L.C. Lew Yan Voon, Sébastien Vizzini, Bernard Aufray, and Hamid Oughaddou. A review on silicene — New candidate for electronics. *Surface Science Reports*, 67(1):1–18, January 2012. ISSN 01675729. doi: 10.1016/j.surfrep.2011.10.001. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000483. 3

[14] M E Dávila, L Xian, S Cahangirov, A Rubio, and G Le Lay. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9):095002, September 2014. ISSN 1367-2630. doi: 10.1088/1367-2630/16/9/095002. URL http://iopscience.iop.org/1367-2630/16/9/095002/article/. 3

[15] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, 3(6):404–9, June 2004. ISSN 1476-1122. doi: 10.1038/nmat1134. URL http://dx.doi.org/10.1038/nmat1134. 3, 61

[16] G. Brunetto, P. a S Autreto, L. D. MacHado, B. I. Santos, R. P B Dos Santos, and D. S. Galvão. Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(23):12810–12813, 2012. 3, 62

[17] P. Hohenberg. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, November 1964. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864. 7

[18] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94:1498–1524, 1954. ISSN 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.94.1498. 14

[19] C M Goringe, D R Bowler, and E Hernández. Tight-binding modelling of materials. *Reports on Progress in Physics*, 60:1447–1512, 1999. ISSN 0034-4885. doi: 10.1088/0034-4885/60/12/001. 14

[20] Sverre Froyen and Walter a. Harrison. Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements. *Physical Review B*, 20(6):2420–2422, 1979. ISSN 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.20.2420. 14

[21] D. J. Chadi. Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces. *Physical Review Letters*, 43(1):43–47, July 1979. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.43.43. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.43. 15

[22] G Seifert, D Porezag, and T Frauenheim. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme. *International Journal Of Quantum Chemistry*, 58(2):185–192, 1996. ISSN 1097-461X. URL http://www.google.com/search?client=safari&rls=en-us&q=Calculations+of+molecules,+clusters,+and+solids+with+a+simplified+LCAO-DFT-LDA+scheme&ie=UTF-8&oe=UTF-8$\delimiter"026E30F$npapers://e21c739b-a592-49dd-9869-dfc7822cc78f/Paper/p3491. 15

[23] G Seifert. Tight-Binding Density Functional Theory: An Approximate Kohn - Sham DFT Scheme †. pages 5609–5613, 2007. ISSN 1530-6984. doi: doi:10.1021/nl8032334. 15

[24] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260–7268, September 1998. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.58.7260. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.7260. 15

[25] W. M C Foulkes and Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Physical Review B*, 39(17):12520–12536, 1989. ISSN 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.39.12520. 15

[26] J. Janak. Proof that E/n_{i}=$\epsilon$ in density-functional theory. *Physical Review B*, 18 (12):7165–7168, December 1978. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.18.7165. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.7165. 23

[27] Zuzana Jiroušková, R. S. Vařeková, Jakub Vaněk, and Jaroslav Koča. Electronegativity equalization method: Parameterization and validation for organic molecules using the Merz-Kollman-Singh charge distribution scheme. *Journal of Computational Chemistry*, 30(7):1174–1178, 2009. ISSN 01928651. doi: 10.1002/jcc.21142. 32

[28] Aiichiro Nakano. Parallel multilevel preconditioned conjugate-gradient approach to variable-charge molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, 104(1-3): 59–69, 1997. ISSN 00104655. doi: 10.1016/S0010-4655(97)00041-6. 32

[29] Anthony K. Rappé and William a. Goddard III. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(8340):3358–3363, 1991. ISSN 0022-3654. doi: 10.1021/j100161a070.

[30] H. M. Aktulga, J. C. Fogarty, S. a. Pandit, and a. Y. Grama. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. *Parallel Computing*, 38(4-5):245–259, 2012. ISSN 01678191. doi: 10.1016/j.parco.2011.08.005. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.parco.2011.08.005. 32

[31] Shuichi Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511, July 1984. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.447334. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/81/1/10.1063/1.447334. 38

[32] William Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695–1697, March 1985. ISSN 0556-2791. doi: 10.1103/PhysRevA.31.1695. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695. 38

[33] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684, October 1984. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.448118. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/81/8/10.1063/1.448118. 39

[34] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384, July 1980. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.439486. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/72/4/10.1063/1.439486. 39

[35] Arun K. Subramaniyan and C.T. Sun. Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations. *International Journal of Solids and Structures*, 45(14-15): 4340–4346, July 2008. ISSN 00207683. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2008.03.016. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020768308001248. 40

[36] D. Wang. Von Mises Stress in Chemical-Mechanical Polishing Processes, 1997. ISSN 00134651. 40

[37] Andre P. Garcia and Markus J. Buehler. Bioinspired nanoporous silicon provides great toughness at great deformability. *Computational Materials Science*, 48(2): 303–309, April 2010. ISSN 09270256. doi: 10.1016/j.commatsci.2010.01.011. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025610000297. 40

[38] Steve Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, March 1995. ISSN 00219991. doi: 10.1006/jcph.1995.1039. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002199918571039X. 49

[39] Ricardo Paupitz, Chad E Junkermeier, Adri C T van Duin, and Paulo S Branicio. Fullerenes generated from porous structures. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(46):25515–22, December 2014. ISSN 1463-9084. doi: 10.1039/c4cp03529a. URL http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25347301. 49

[40] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 321(5887):385–8, July 2008. ISSN 1095-9203. doi: 10.1126/science.1157996. URL http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18635798. 61

[41] Shijun Zhao and Jianming Xue. Mechanical properties of hybrid graphene and hexagonal boron nitride sheets as revealed by molecular dynamic simulations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(13):135303, April 2013. ISSN 0022-3727. doi: 10.1088/0022-3727/46/13/135303. URL http://stacks.iop.org/0022-3727/46/i=13/a=135303. 61

[42] Yuki Matsuda, Jamil Tahir-Kheli, and William A. Goddard, III. Definitive Band Gaps for Single-Wall Carbon Nanotubes. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS*, 1(19):2946–2950, OCT 7 2010. ISSN 1948-7185. doi: {10.1021/jz100889u}. 62

[43] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 79(2):677–732, APR-JUN 2007. ISSN 0034-6861. doi: {10.1103/RevModPhys.79.677}. 65

[44] MS DRESSELHAUS, G DRESSELHAUS, and R SAITO. PHYSICS OF CARBON NANOTUBES. *CARBON*, 33(7):883–891, 1995. ISSN 0008-6223. doi: {10.1016/0008-6223(95)00017-8}. 65