

Paulo José Gonçalves Ferreira

**Nanotubos de Carbono**  
**Simulação Computacional, DFT e DFTB**

Juiz de Fora - MG

junho 2013

Paulo José Gonçalves Ferreira

**Nanotubos de Carbono**  
**Simulação Computacional, DFT e DFTB**

Orientador:

Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Juiz de Fora,  
como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Física.

Juiz de Fora - MG

junho 2013

Dissertação de Mestrado sob o título “Nanotubos de Carbono, Simulação Computacional, DFT e DFTB”, defendida por Paulo José Gonçalves Ferreira e aprovada em junho de 2013, em Juiz de Fora, Minas Gerais, pela banca examinadora assim constituída:

---

Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas  
Orientador

---

Prof. Dr. NSei  
UFJF

---

Prof. Dr. NSei  
UFJF

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente e principalmente aos meus pais, Paulo Roberto e Maria Margareth, por todo o seu esforço e dedicação, por todos os sacrifícios, e por todas as oportunidades que me proporcionaram durante toda minha vida. Agradeço a minha noiva Julia, por sua dedicação e sempre pronto amparo. Agradeço também à mais membros de minha família, que me apoiaram ao longo de tantos anos: especialmente à minha avó Dora, meu padrinho Marcos, minha tia Orlinda e meu tio Marcelo.

Ao meu orientador, professor Sócrates Dantas, pela oportunidade que me concedeu de trabalhar ao seu lado, pela paciência e pela orientação ao longo de praticamente toda a jornada acadêmica até aqui. A todos os professores dos quais tive o privilégio de aprender, especialmente, à professora Maria Luiza Bedran, ao professor Bernhard Lesche, ao professor Jens Mund, ao professor Virgílio dos Anjos, ao professor Sidiney Lionel e ao professor Fernando Sato.

Agradeço especialmente aos amigos que ajudaram, motivaram, e com os quais muito aprendi e me diverti: André Maldonado, Jackson Borges, Everton Paixão e Rodrigo Falci, sem os quais provavelmente não estaria aqui nessa condição hoje; e aos que estiveram aqui, mas que sempre estiveram perto: Felipe Noel, Maurício Féo e Renato Borges.

Ofereço também minha gratidão à FAPEMIG, à CAPES e ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade de cursar o Mestrado em Física e desenvolver o trabalho aqui apresentado. Agradeço por fim à banca avaliadora.

# Resumo

Neste trabalho é apresentado um conjunto de resultados obtidos via simulação computacional para o módulo de Young de nanotubos de carbono do tipo *armchair*. Os casos tratados são os *CNT*s de coordenadas quirais (6,6) perfeitos; com defeitos estruturais de vacâncias; com defeitos do tipo Stone-Wales; e por fim o caso no qual o tubo (6,6) perfeito é interno a outro de coordenadas (11,11), também perfeito, em configuração de parede dupla.

O objetivo final é fornecer uma comparação, em relação à precisão e ao custo computacional, entre a utilização de dois diferentes pacotes capazes de simular o comportamento dos nanotubos: o programa SIESTA, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), e o programa DFTB+, baseado na aproximação *Tight-Binding* com *DFT*.

Ao longo do trabalho são trazidas também algumas explicações sobre o interesse nos nanotubos de carbono, a fim de validar seu estudo, e a caracterização dos diferentes tipos conhecidos. É também efetuada uma descrição geral das simulações computacionais e das teorias nas quais se baseiam os programas utilizados.

# Abstract

This work presents a set of results, obtained by computer simulation, for the Young modulus of (6,6) armchair type carbon nanotubes. Cases covered are the (6,6) perfect nanotube; with vacancy structural defects; with Stone-Wales defects; and finally a multiwall case with (6,6) and (11,11) perfect tubes.

The ultimate goal is to provide a comparison, regarding accuracy and computational cost, between the use of two different packages capable of simulating the behavior of these nanotubes: the SIESTA code, based on Density Functional Theory (DFT), and the DFTB+ code, based on Density Functional Tight-Binding scheme (DFTB).

Throughout the work are brought some explanations about the interest in carbon nanotubes, in order to validate the study, and the characterization of different types known. It is also given an overview of computer simulations and theories in which are based the programs used.

# Sumário

|   |            |
|---|------------|
| <b>Agradecimentos</b>                                       | <b>I</b>   |
| <b>Resumo</b>   | <b>II</b>  |
| <b>Abstract</b>   | <b>III</b> |
| <b>1 Introdução</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1 Nanotubos de Carbono . . . . .                          | 1          |
| 1.2 Objeto almejado . . . . .                               | 7          |
| <b>2 Metodologia</b>  | <b>9</b>   |
| 2.1 Caracterização dos CNTs . . . . .                       | 9          |
| 2.2 Simulações Computacionais . . . . .                     | 12         |
| 2.2.1 Dinâmica Molecular . . . . .                          | 13         |
| 2.3 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .              | 15         |
| 2.3.1 O que é a DFT? . . . . .                              | 16         |
| 2.3.2 As equações de Kohn-Sham . . . . .                    | 21         |
| 2.3.3 O Pseudopotencial . . . . .                           | 23         |
| 2.3.4 LDA - Aproximação local da densidade . . . . .        | 24         |
| 2.3.5 GGA - Aproximação do gradiente generalizado . . . . . | 26         |
| 2.4 Tight-Binding e DFT . . . . .                           | 26         |
| 2.4.1 A aproximação Tight-Binding . . . . .                 | 27         |
| 2.4.2 Desenvolvendo a DFTB . . . . .                        | 31         |
| 2.5 Os Programas SIESTA e DFTB+ . . . . .                   | 33         |
| 2.5.1 SIESTA . . . . .                                      | 34         |
| 2.5.2 DFTB+ . . . . .                                       | 35         |
| 2.6 Calculando o módulo de Young . . . . .                  | 36         |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3 Resultados</b>  | <b>41</b> |
| 3.1 Amostragem no espaço $k$ e critérios de convergência . . . . . | 41        |
| 3.2 Curvas de energia e Módulos de Young . . . . .                 | 42        |
| 3.2.1 Resultados via SIESTA . . . . .                              | 43        |
| 3.2.2 Resultados via DFTB+ . . . . .                               | 45        |
| 3.3 Custo computacional . . . . .                                  | 47        |
| 3.4 Conclusão . . . . .  | 50        |
| <b>A O espaço recíproco e a primeira zona de Brillouin</b>         | <b>53</b> |
| <b>B O método do Gradiente conjugado</b>                           | <b>56</b> |
| B.1 O método direto . . . . .                                      | 56        |
| B.2 O método iterativo . . . . .                                   | 57        |
| <b>C Utilizando o programa SIESTA</b>                              | <b>59</b> |
| <b>D Utilizando o programa DFTB+</b>                               | <b>62</b> |
| <b>Referências Bibliográficas</b>                                  | <b>65</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Nanotubos de Carbono

Dentre todos os elementos o carbono é sem dúvida um dos mais importantes. Além de ser um componente básico que constitui todos os seres vivos que conhecemos, sua abundância e a diversidade de formas com que pode efetuar ligações químicas fazem dele um natural objeto de estudo. Quando átomos de carbono ligam-se entre si compostos de estruturas e propriedades completamente diferentes e especiais são criados, a depender apenas do tipo da ligação e de seu arranjo.

Os primeiros alótropos<sup>1</sup> do carbono a serem conhecidos foram o grafite, o diamante e o carbono amorfo<sup>2</sup>. Todos exibem propriedades físicas completamente distintas: o diamante é transparente, e é um dos materiais mais duros que se conhece; o grafite é opaco, e macio o suficiente para se espalhar em camadas quando pressionado contra o papel. A estrutura do grafite é dada pelo empilhamento de redes planas com uma organização do tipo favo de mel, chamadas de grafenos (figura 1.1), enquanto a estrutura do diamante (figura 1.2) é uma variação da rede cúbica de face centrada.

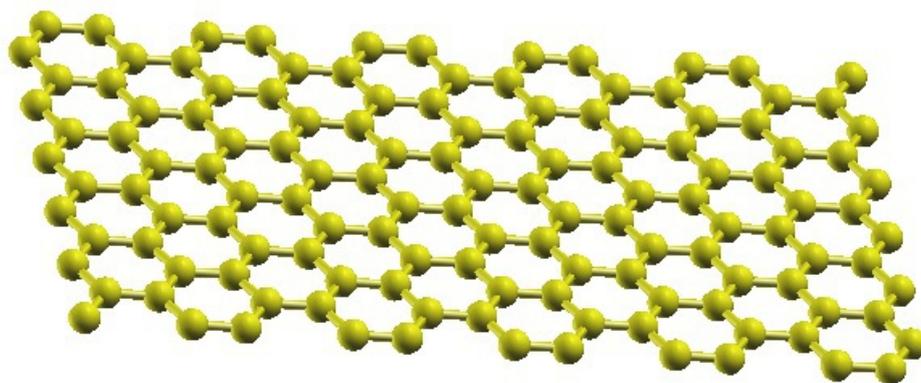
Por muito tempo se pensou que o diamante e o grafite fossem as únicas formas cristalinas<sup>3</sup> formadas pelo carbono, porém, em 1985 Harold Kroto [1] e colaboradores descobriram um novo tipo de alótropo (figura 1.3). Estes novos alótropos foram chamados fulerenos, e se tratam de estruturas muito semelhantes em forma a uma

---

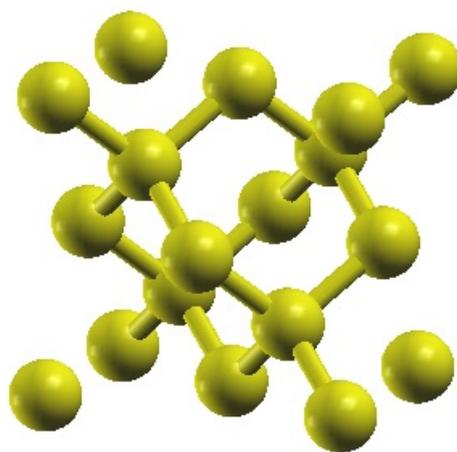
<sup>1</sup>Alótropos são sólidos de um mesmo elemento mas com organizações estruturais atômicas diferentes.

<sup>2</sup>Amorfos são sólidos cuja estrutura atômica não tem ordenação espacial a longa distância.

<sup>3</sup>Estruturas cristalinas têm ordenação espacial a longa distância, o oposto de estruturas amorfas.

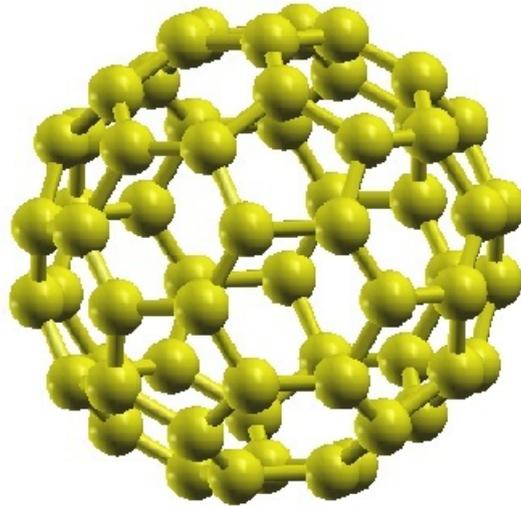


**Figura 1.1:** Estrutura cristalina do grafeno.



**Figura 1.2:** Estruturas básica do diamante.

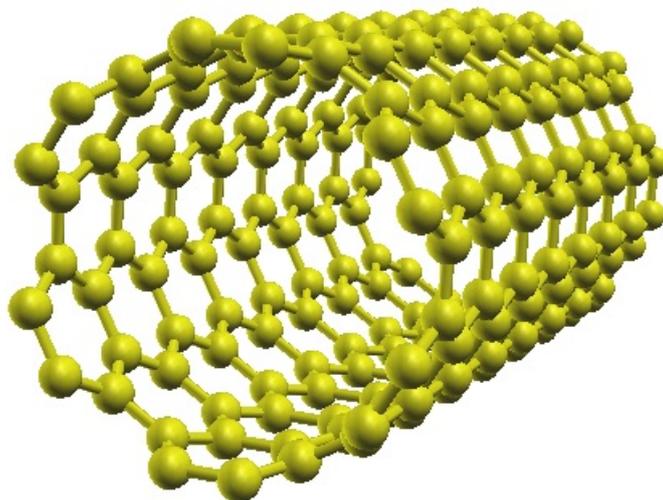
bola de futebol, nas quais os vértices são ocupados por átomos de carbono. Nos fulerenos a ligação entre os carbonos é do tipo  $sp^2$  assim como no grafite, porém com curvatura.



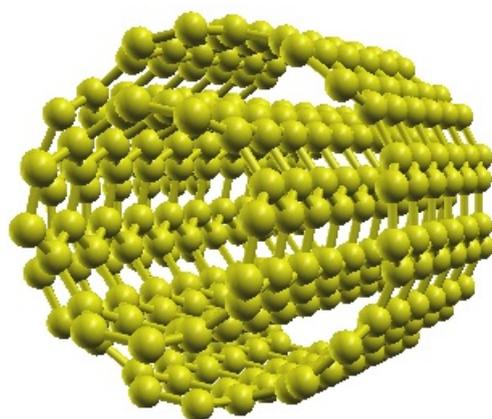
**Figura 1.3:** A figura mostra um dos primeiros alótropos de carbono diferentes de grafite e diamante, um Fulereo tipo  $C_{60}$ , constituído por 12 faces pentagonais e 20 faces hexagonais.

Os nanotubos de carbono ( $CNTs$ , do inglês *carbon nanotubes*), descobertos em 1991 por Sumio Iijima [2], são fulerenos alongados e em forma cilíndrica. A estrutura de um nanotubo de carbono pode ser descrita pelo enrolamento de um grafeno. A depender de como é feito este enrolamento diferentes tipos de nanotubos podem ser gerados. Uma primeira classificação que se pode atribuir para categorizar os diferentes tipos de nanotubos é quanto ao número de paredes: existem os nanotubos de parede simples ( $SWCNTs$ , do inglês *single-walled carbon nanotubes*, na figura 1.4) e de múltiplas paredes ( $MWCNTs$ , do inglês *multi-walled carbon nanotubes*, na figura 1.5). Este segundo tipo se trata de nanotubos que contém outro(s) nanotubo(s) disposto(s) em seu interior.

Os nanotubos de parede simples apresentam características físicas de sólidos e portanto podem ser considerados como cristais e não como moléculas. Observações experimentais indicam que os diâmetros dos nanotubos estão entre 0,7 nm e 1,3



**Figura 1.4:** Nanotubo de parede simples.



**Figura 1.5:** Nanotubo de duas paredes.

nm (ou seja, se tratam de estruturas extremamente finas) e seus comprimentos podem chegar a dezenas de micrômetros. O principal motivo do interesse no estudo dos nanotubos vem de suas características já extensivamente anunciadas, as quais possibilitam sua aplicação em diversas áreas da tecnologia. Podem ser citados como exemplos: no campo das propriedades mecânicas o nanotubo de carbono é o material com a maior resistência à tração axial conhecida, previsto a ser da ordem de cem vezes mais resistente ao partimento que o aço inox; em experimentos, os *SWCNTs* mostraram ter dureza semelhante ao diamante, que é tido como o material mais duro conhecido; os nanotubos internos dos *MWCNTs* podem deslizar praticamente sem atrito no interior destas estruturas, dando um exemplo real de nanotecnologia molecular; no campo das propriedades eletrônicas podem apresentar comportamento metálico podendo em teoria carregar mil vezes mais densidade de corrente que o cobre [3], comportamento semiconductor, e ainda supercondutor com temperatura de transição relativamente alta (ao redor de 12K) [4].

Atualmente podem ser encontrados diversos materiais nos quais já são aproveitadas as propriedades especiais dos nanotubos de carbono, embora que por hora predominantemente na forma de granéis<sup>4</sup>. Nessa forma os nanotubos não tem as mesmas propriedades mecânicas que tem individualmente, mas ainda têm propriedades que podem ser superiores em várias aplicações. Exemplos destes casos são: componentes de bicicletas, que se tornam mais robustos e leves com a aplicação de nanotubos; diversos equipamentos esportivos, como raquetes de tênis, esquis, tacos de *baseball*; embarcações, também as tornando estruturalmente mais resistentes e ao mesmo tempo mais leves.

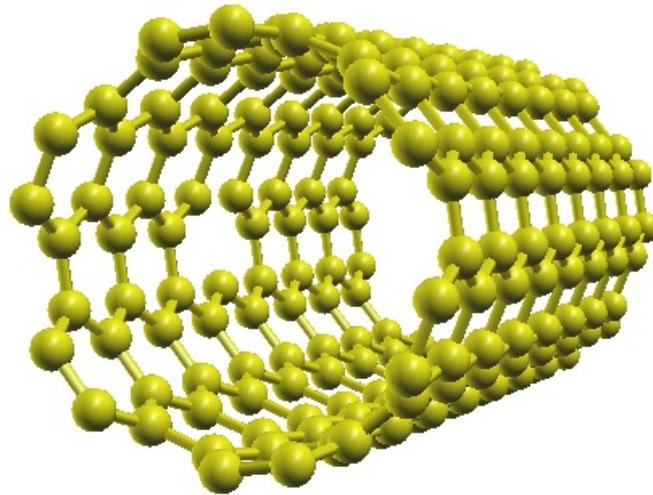
Muitas aplicações futuras promissoras são cogitadas, como por exemplo: roupas à prova de bala e outros tipos de perfurações, blindagens em geral e até mesmo em cabos para um elevador espacial [5]. No campo de aplicações eletrônicas também existem várias possibilidades: transistores de nanotubos de carbono capazes de realizar chaveamento digital com apenas um elétron já funcionam à temperatura ambiente [6], já se mostrou também que nanotubos podem atuar como transistores balísticos, com constante dielétrica superior ao óxido de silício, e atingindo corrente ativada de vinte a trinta vezes superior aos atuais transistores *MOSFET* que são construídos com este material [7]; os nanotubos podem ainda ser utilizados como

---

<sup>4</sup>Entende-se por granel um agrupamento de nanotubos de tipos, diâmetros, tamanhos diferentes e bastante desorganizados.

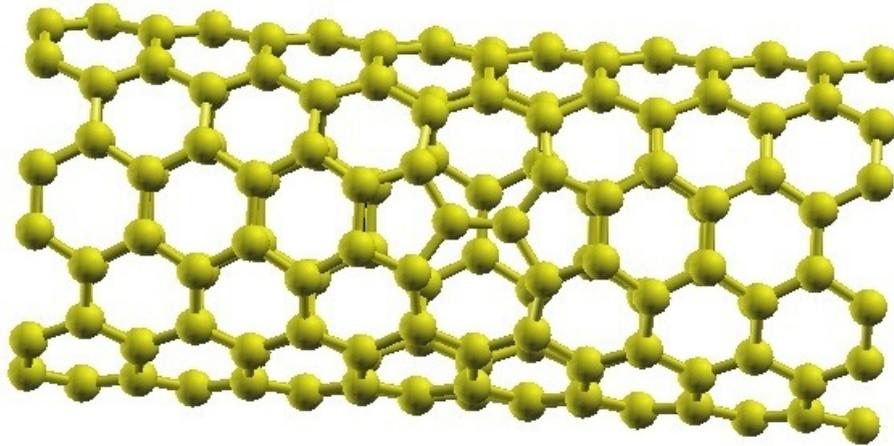
células solares com auxílio de fulerenos [8], dentre muitos outros exemplos.

É comum a ocorrência de imperfeições na estrutura de sólidos reais na natureza, o que não deixa de ser verdade para os nanotubos de carbono. Esses defeitos podem ser de vários tipos, e podem causar alterações diversas nas propriedades mecânicas e eletrônicas de cada material. Como exemplos de defeitos em *CNTs* cita-se dois casos de estudo do presente trabalho: o defeito de vacância (figura 1.6), no qual falta um ou mais átomos de carbono em sítios da estrutura quando em comparação com a estrutura perfeita, e o defeito do tipo Stone-Wales, no qual ocorre uma rotação de  $90^\circ$  graus de dois átomos de carbono (que formem um lado do hexágono do grafeno) com respeito ao ponto médio da ligação (figura 1.7). Estes e qualquer outro defeito podem aparecer mais vezes em outros sítios, concomitantemente inclusive.



**Figura 1.6:** Vacância de um átomo em um *SWCNT*.

A importância da avaliação do impacto de defeitos estruturais nas propriedades de quaisquer materiais é fundamental. Isso vale também para nanotubos de carbono, especialmente ao se levar em conta que processos de sintetização de precisão não são bem dominados, potencializando assim a ocorrência de defeitos.



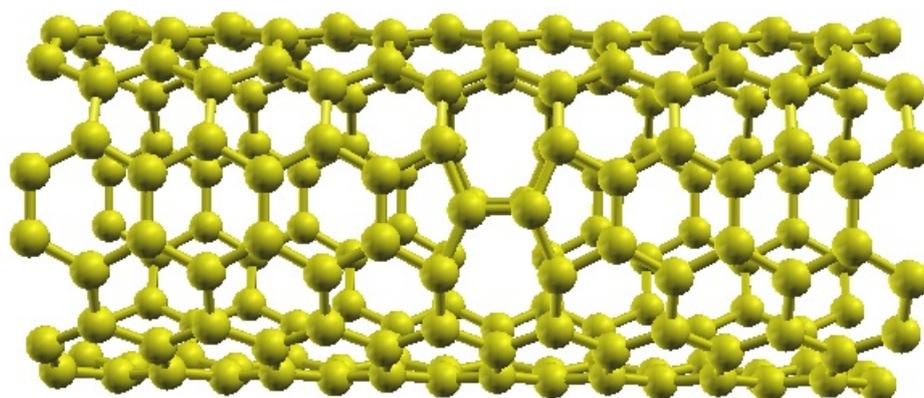
**Figura 1.7:** Defeito Stone-Wales, como podemos ver, quatro hexágonos se tornam dois pentágonos e dois heptágonos.

## 1.2 Objeto almejado

Neste trabalho, como já mencionado, são fornecidos resultados para os módulos de Young de nanotubos de carbono do tipo *armchair*, de coordenadas quirais (6,6), quando perfeitos; quando são presentes um e dois defeitos Stone-Wales por célula, ou um e dois defeitos de vancância; e finalmente quando este nanotubo é interno à outro em uma configuração de parede dupla.

Os resultados foram obtidos via simulações computacionais baseadas na Teoria do funcional da densidade, através do programa SIESTA, e de simulações baseadas na aproximação *Tight-Binding* com Teoria do funcional da densidade, através do programa DFTB+, as quais serão abordados em mais detalhes. Diferentes amostras na primeira zona de Brillouin foram também exploradas em ambos os programas.

O objetivo final é estabelecer uma comparação entre o custo computacional dos dois diferentes métodos e sua precisão para este tipo de problema. Mostra-se ao fim a grande vantagem da *DFTB* implementada no método DFTB+ em relação ao custo, que inclusive possibilita a obtenção de resultados para casos de maior complexidade. Mostra-se também um limite próximo ao qual este último se torna impreciso para tal abordagem de estudo dos *CNTs*.



**Figura 1.8:** Defeitos Stone-Wales dispostos simetricamente no nanotubo.

# Capítulo 2

## Metodologia

### 2.1 Caracterização dos CNTs

Uma vez que o objeto de estudo nesse trabalho são nanotubos de carbono se faz necessário identificar os diferentes tipos de nanotubos conhecidos, seus defeitos, e os tipos que são abordados nesse trabalho. A primeira distinção que se pode fazer, é quanto ao número de paredes: como já apontado, nanotubos de paredes múltiplas são nanotubos que têm em seu interior (ou exterior) um ou mais nanotubos praticamente coaxiais, enquanto nanotubos de parede simples são “solitários”.

A construção de um nanotubo pode ser feita, como já mencionado, através do enrolamento de uma camada de grafite de modo tal que dois sítios coincidam cristalograficamente. Através de um par de números  $n$  e  $m$  e duas direções  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$  na rede cristalina é possível representar matematicamente o modo como o nanotubo foi enrolado. Este par de números caracterizam o vetor que define a direção de enrolamento do grafeno gerador, denominado vetor quiral:

$$\vec{c}_h = m\hat{a}_1 + n\hat{a}_2, \quad (2.1)$$

onde os inteiros  $m$  e  $n$  denotam o número de vetores unitário ao longo das duas direções  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$  respectivamente na rede do grafeno. O ângulo quiral é o ângulo em relação a direção zigzag (figura 2.2 em baixo), e é definido por:

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{-m\sqrt{3}}{2n+m} \right), \quad 0^0 \leq \theta \leq 30^0. \quad (2.2)$$

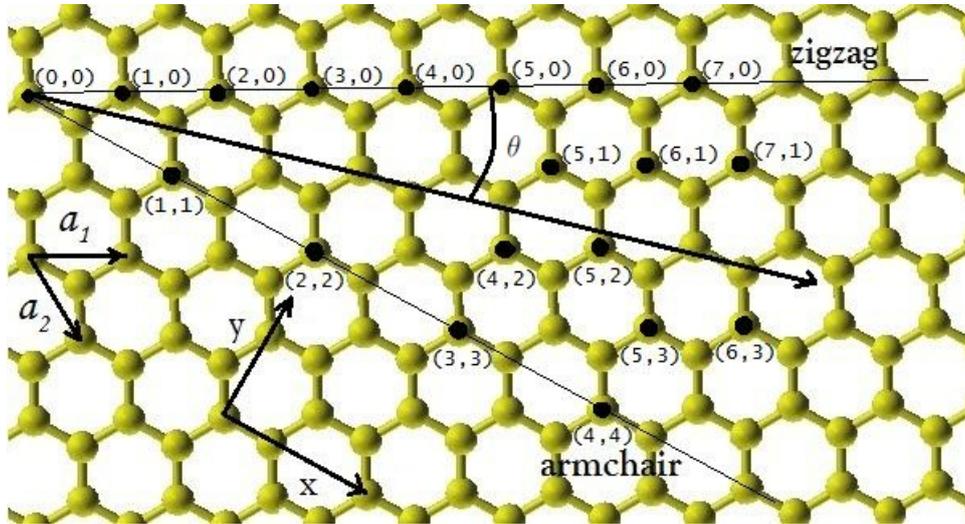


Figura 2.1: Representação do vetor quiral.

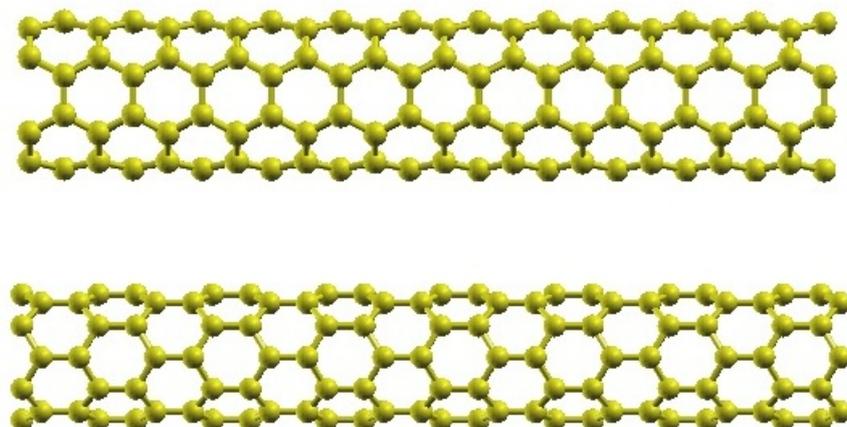
O diâmetro de um nanotubo pode também ser calculado a partir dos índices  $(n,m)$  da seguinte forma:

$$d = \left(\frac{a}{\pi}\right) \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (2.3)$$

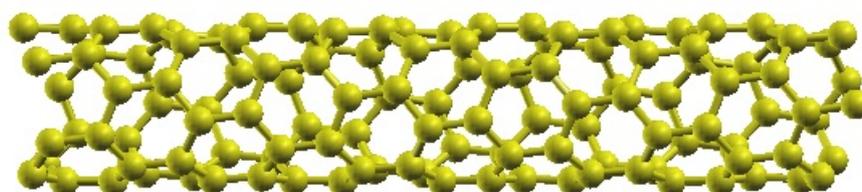
onde  $a = 0.246nm$  tipicamente.

Cada par  $(m,n)$  gera um modo de enrolamento do grafeno, e logo gera um nanotubo diferente<sup>1</sup>. Quando  $n = m$  é formado um nanotubo do tipo *armchair*, mostrado na porção superior da figura (2.2); e quando  $n = 0$  é formado um nanotubo do tipo *zigzag*, mostrado na porção inferior da mesma figura. Nas demais combinações de  $m$  e  $n$  são formados nanotubos denominados quirais, nos quais a direção do vetor quiral difere daquela dos eixos de simetria de forma que os átomos da célula unitária são alinhados sobre uma espiral. Todas as propriedades dos nanotubos de carbono são influenciadas pela sua quiralidade e seu diâmetro, principalmente as propriedades eletrônicas, pois as maneiras em que se pode conformar a rede ocasionam diferentes potenciais cristalinos que por sua vez geram diferentes bandas de energia. Nesse trabalho são tratados apenas os nanotubos do tipo *armchair*, ou seja, com  $n = m$ .

<sup>1</sup>Nanotubos que têm ângulos quirais diferentes também são chamados de nanotubos de quiralidade diferente.



**Figura 2.2:** Acima um nanotubo do tipo *armchair* e abaixo do tipo zigzag. Vemos que a diferença prática entre eles é a “orientação dos hexágonos”.



**Figura 2.3:** Nanotubo do tipo quiral. É como se tivéssemos um nanotubo *armchair* ou zigzag que foi “torcido”.

## 2.2 Simulações Computacionais

O método de simulação computacional consiste da utilização de certas técnicas matemáticas, empregadas em computadores, que permitem recriar virtualmente qualquer tipo de fenômeno observados na natureza. Pode-se explicar o que é a simulação através da definição de Pegden: [9]: “a simulação é um processo de projetar um modelo computacional de um sistema real e conduzir experimentos com este modelo com o propósito de entender seu comportamento e/ou avaliar estratégias para sua operação”. Desta maneira, entende-se a simulação como um processo amplo que leva em conta não apenas a construção do modelo, mas todo o método experimental que se segue e busca descrever de forma acurada o comportamento do sistema real simulado.

Na física experimental de ponta é fácil encontrar experimentos de alta dificuldade técnica, seja pela complexidade de praticá-los, pelo elevado custo dos equipamentos e materiais envolvidos, e até mesmo pela total inviabilidade de realizar o procedimento com os recursos à disposição. Para esses casos a simulação computacional se torna a alternativa mais poderosa, e as vezes o único caminho. Basta que se formule e insira no computador um modelo adequado ao sistema que se deseje fazer o experimento, baseado em uma teoria sólida, e que então se realize “virtualmente” a experiência. A partir daí, através da correta análise e interpretação dos resultados, se torna possível a obtenção de informações desejadas sobre o objeto ou processo de estudo.

É importante no entanto perceber que a própria criação do modelo para a simulação se trata de um problema teórico também complexo. Se faz necessário em primeiro lugar criar um conjunto de relações matemáticas que seja capaz de descrever o sistema em questão de forma coerente com a realidade observada na natureza. Apenas com um modelo compatível com esta condição será possível realizar um “experimento virtual” válido.

Simulações computacionais são muito versáteis, podendo ser aplicadas de alguma forma em praticamente qualquer área de conhecimento. Exemplos são a dinâmica de populações na biologia, a previsão de movimentações em bolsas de valores na economia, a expectativa de duração de materiais na engenharia, entre muitos outros. Um exemplo sólido de aplicação na física é a Dinâmica Molecular clássica, que será brevemente abordada no próximo tópico.

### 2.2.1 Dinâmica Molecular

A técnica de Dinâmica Molecular pode ser comparada a um experimento real. Ao se realizar um experimento em laboratório geralmente três passos sempre são seguidos: inicialmente a amostra é preparada, em seguida é cultivada na situação de interesse, e por fim ou concomitantemente com sua evolução tem suas propriedades medidas. Na simulação pelo método de Dinâmica Molecular é adotado o mesmo procedimento: é preparada uma amostra definindo-se as posições e a organização dos elementos<sup>2</sup> do sistema que será estudado, e em seguida tal amostra é “inserida” em um modelo numérico que seja capaz de descrever virtualmente os processos aos quais essa amostra será submetida, modelo este criado previamente, e coerente com o que se conhece sobre a natureza real da amostra.

Qualquer propriedade estudada através de Dinâmica Molecular deve ser extraída das informações de posições e velocidades dos elementos do sistema, se tratando portanto de uma formulação essencialmente clássica. Sendo assim, para que possam ser determinadas as posições e velocidades, o modelo para evoluir o sistema deverá calcular as forças que atuam sobre esses elementos a todo instante. Essas forças, por sua vez, serão baseadas em um potencial de configuração dos elementos do sistema. Ou seja, para determinar a força que atua sobre um determinado elemento  $p$  construímos uma função energia potencial adequada, que será baseada nas posições dos elementos do sistema e ainda possivelmente em outros fatores, como velocidade do elemento  $p$  em questão e ainda outros fatores de influencia externa, por exemplo um campo elétrico. Por fim, tendo o potencial construído, toma-se o gradiente negativo do potencial:

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

na qual  $V$  é a energia potencial em função das  $N$  outras partículas do sistema e suas respectivas coordenadas. A formulação do potencial para o sistema é a parte mais importante e crítica para este tipo de simulação, pois caso não esteja correta a simulação simplesmente não representará o que se observa na realidade, perdendo dessa forma todo o seu valor.

Através da solução das equações de Newton para cada um de seus elementos,

---

<sup>2</sup>É importante reparar que a expressão “elemento(s) do sistema” utilizada várias vezes daqui em diante significa uma unidade elementar do sistema, e não uma espécie química.

uma à uma e sucessivamente, são construídas as equações de movimento do sistema, exatamente como na física clássica, e concluído este desenvolvimento passa a ser possível determinar o estado do sistema em qualquer instante de tempo da simulação. E uma vez que se sabe em detalhes como é o comportamento e a evolução de estados do sistema todas as informações de interesse para o caso simulado se fazem acessíveis.

Um exemplo interessante, que é comum à área de simulação computacional na física, é a aplicação do potencial de Lennard-Jones. Consideremos um par de átomos, ou de moléculas pequenas, isolados e quimicamente inertes (gases nobres por exemplo). Nesse caso, esses átomos ou moléculas causam predominantemente entre si duas forças distintas: uma força atrativa a grandes distâncias (grandes em relação às unidades atômicas), as forças de Van der Waals<sup>3</sup>, e uma força repulsiva a menores distâncias, que representa o resultado do princípio de exclusão de Pauli. O potencial de Lennard-Jones é um modelo matemático simples que representa este comportamento.

Consideremos então um sistema formado por um gás nobre. Toma-se um par de elementos desse sistema, um chamado  $i$  e outro  $j$ , localizados em  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  respectivamente. O potencial que descreve a interação entre estes dois elementos, será aqui o potencial de Lennard-Jones:

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.5)$$

no qual  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  é a distância entre os dois elementos;  $\varepsilon$  é uma constante característica dos elementos, que regula a “intensidade” do potencial e logo da força, estando dessa forma associada com a massa de cada partícula; e  $\sigma$  também é uma constante característica, que regula o ponto de equilíbrio<sup>4</sup>, estando associado ao tamanho da nuvem eletrônica. Impomos também a condição  $r_{ij} \leq r_c$  para a equação (2.5), onde  $r_c$  é um raio de corte acima do qual a interação entre os elementos pode ser desprezada. Utilizando a equação (2.4) é calculada a força sobre a  $i$ -ésima partícula correspondente à presença da  $j$ -ésima partícula que é dada por:

---

<sup>3</sup>Considera-se aqui a força de Van der Waals como sendo composta apenas pela soma das forças atrativas: as forças de London, que acontecem entre qualquer par de átomos e as forças de indução, que surgem por conta de multipolos permanentes em um átomo ou molécula e induzidos no outro.

<sup>4</sup>O ponto de equilíbrio é o ponto mínimo do potencial, que como se sabe é o ponto no qual a força resultante entre os dois elementos será nula.

$$\mathbf{F}_{ij} = \left(48 \frac{\varepsilon}{\sigma}\right) \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^7 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{13} \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|}. \quad (2.6)$$

Sendo assim, somando as forças “geradas” pela interação com todos os elementos  $j$ , a segunda lei de Newton para o elemento  $i$  fica:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij}, \quad (2.7)$$

na qual  $m_i$  representa a massa individual (pode-se trocar simplesmente por  $m$ , caso todas as partículas sejam iguais).

A partir das equações (2.6) e (2.7) calcula-se a aceleração  $\ddot{\mathbf{r}}_i$  do elemento  $i$ , e conhecendo velocidade e posição inicial de tal elemento é possível escrever sua equação de movimento. Assim finalmente se torna possível estudar o comportamento do sistema. Basta que se calcule a aceleração de todos os elementos através das forças atuantes e que se atualize suas velocidades e posições, lembrando que quando eles se movimentam todas as distâncias relativas são alteradas. Ou seja, a evolução do sistema altera as forças às quais seus elementos estão submetidos.

O problema se torna portanto numérico. Se faz necessário atualizar as posições a todo tempo, bem como recalculas as forças que atuam e as acelerações resultantes. Quanto mais refinados forem os intervalos entre novos cálculos mais precisa será a simulação.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Ao tratar-se da simulação do comportamento de nanotubos de carbono, claramente lidar-se-a com um domínio de ordens de grandeza atômicas. Esse fato somente não traz mudanças em relação ao caso da Dinâmica Molecular citado anteriormente, no qual utiliza-se uma abordagem essencialmente clássica. Porém, *CNTs* são estruturas complexas de vários átomos e com diversas ligações químicas, que devem ser corretamente representadas e avaliadas, e não um conjunto de entidades separadas. Nesse caso a abordagem clássica, ou semi-clássica, apresentada no exemplo de dinâmica molecular já não mais será adequada para descrever o comportamento dos nanotubos.

Para fornecer uma descrição correta, e a previsão adequada das propriedades dessas estruturas de átomos é obrigatório adentrar no domínio quântico. Nesse contexto introduz-se a Teoria do Funcional da Densidade.

### 2.3.1 O que é a DFT?

A teoria do funcional da densidade (*DFT*, do inglês *Density functional theory*) [10]<sup>5</sup> é uma das abordagens mais populares e bem sucedidas à mecânica quântica no campo computacional. Isto se deve principalmente à generalidade de seus conceitos fundamentais e à flexibilidade de sua aplicação, o que a torna uma ferramenta extremamente versátil, sem deixar de lado uma formulação matemática sólida.

Para dar uma idéia inicial do que se trata tal teoria lembremos de como são atacados os problemas na mecânica quântica “convencional”. Aprendemos que toda a informação de um sistema está contida na função de onda  $\Psi$  que representa o seu estado. Separa-se então a função de onda em duas<sup>6</sup>, uma para a estrutura eletrônica e outra para os núcleos, suprimindo os graus de liberdade dos segundos na solução da equação de Schödinger dos primeiros e vice-versa. Na solução da parte eletrônica a presença dos núcleos é contabilizada pelo potencial  $v(\mathbf{r})$  agindo nos elétrons, de forma que a função de onda eletrônica dependa apenas de suas próprias coordenadas. Sem levar em conta efeitos relativísticos e spin, a função de onda do eletrônica do sistema será calculada a partir da seguinte equação de Schödinger:

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.8)$$

na qual  $N$  é o número de elétrons e  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  é o potencial de interação entre elétrons. Para o sistema coulumbiano que consideraremos temos o operador

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \quad (2.9)$$

e o operador energia cinética, que é o mesmo para qualquer sistema não relativístico,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2. \quad (2.10)$$

<sup>5</sup>Este artigo traz uma ótima revisão da *DFT*.

<sup>6</sup>Essa é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer.

O que definirá o tipo do sistema que será resolvido é o potencial  $v(\mathbf{r}_i)$ . Para um átomo de interação coulumbiana:

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_i \frac{qQ}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|^2}, \quad (2.11)$$

na qual  $Q$  é a carga nuclear e  $\mathbf{R}$  a posição nuclear. Quando lida-se com apenas um átomo, sua posição  $\mathbf{R}$  é geralmente tomada como a origem do sistema de coordenadas, no sentido de simplificar o problema. Expandindo para o caso de uma molécula ou sólido temos:

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_{i,k} \frac{qQ_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|^2}, \quad (2.12)$$

onde a soma em  $k$  se estende sobre todos os núcleos no sistema, cada um com carga  $Q_k = Z_k e$  (número atômico do  $k$ -ésimo núcleo vezes  $e$ , a carga do elétron em módulo) e posição  $\mathbf{R}_k$ . É apenas o arrançamento espacial que distingue, fundamentalmente, uma molécula de um sólido. De forma similar é apenas no termo  $\hat{U}$  que a mecânica quântica de apenas um corpo difere da equação de muitos corpos (2.8).

A abordagem tradicional da mecânica quântica para a equação de Schrödinger pode ser sintetizada da seguinte forma: primeiro o sistema é especificado por um  $v(\mathbf{r})$ , o qual é colocado na equação de Schrödinger; da solução da equação, em seguida, é encontrada a função de onda  $\Psi$  que representa o estado do sistema; e por fim podem ser calculados os valores esperados pela aplicação de operadores em tal função de onda<sup>7</sup>. Um dos observáveis<sup>8</sup> que podem ser calculados é a densidade de partículas:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.13)$$

Muitos métodos numéricos para resolver a equação de Schrödinger foram desenvolvidos ao longo de décadas na tentativa de encontrar boas soluções à custos computacionais praticáveis para os problemas de muitos corpos como este. Na física, por exemplo, há a teoria de perturbações “diagramática” (baseada em diagramas de

<sup>7</sup>Na mecânica quântica todas as medidas são feitas dessa forma: aplicam-se operadores na função de onda que representa o estado do sistema.

<sup>8</sup>Um observável do sistema é um operador de medida, ou calibre, do qual uma propriedade do estado do sistema pode ser determinada por uma sequência de operações físicas.

Feynman e funções de Green); na química, o método de interação de configurações (*CI*), que se baseia em expansões sistemáticas em determinantes de Slater<sup>9</sup>. Esses são exemplos de um conjunto de muitas técnicas, que compartilham o mesmo problema: o grande custo computacional que impõem, sendo inviável aplicá-las a sistemas complexos compostos por vários elementos. É nesse aspecto que a teoria do funcional da densidade desponta, e nos dá uma opção praticável.

A teoria do funcional da densidade considera explicitamente que sistemas coulumbianos não relativísticos se diferenciam apenas pelo potencial  $v(\mathbf{r})$ , e fornece um “esquema” para lidarmos com os operadores  $\hat{U}$  e  $\hat{T}$ . Além disso, ainda fornece uma maneira para transformar o problema de muitos corpos, com  $\hat{U}$ , passando para um problema de apenas um corpo, sem  $\hat{U}$ . Tudo isso é feito pela promoção da densidade de partículas  $n(\mathbf{r})$ , de apenas um de muitos observáveis, para a informação mais importante do sistema, da qual todos os outros observáveis de interesse serão calculados. Essa aproximação via *DFT* é a base da maioria dos cálculos de estrutura eletrônica em física e química atualmente. Muito do que sabemos sobre propriedades eletrônicas e magnéticas de materiais foram calculados através das formulações da *DFT*.

A idéia da Teoria do funcional<sup>10</sup> da densidade pode ser sumarizada da seguinte forma:

$$n(\mathbf{r}) \implies \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \implies v(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

ou seja, conhecer  $n(\mathbf{r})$  implica que se conhece a função de onda e o potencial, e portanto todos os observáveis. Embora (2.14) seja a estrutura conceitual da *DFT*, essa não é a construção que representa o que realmente é feito quando a aplicamos.

O fundamento principal da *DFT* é o teorema de Hohenberg-Kohn (teorema HK). Este teorema confirma que a equação (2.14) pode de fato ser invertida: dada uma densidade  $n_0(\mathbf{r})$  no estado fundamental é possível calcular a função de onda correspondente do estado fundamental, o que quer dizer que  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  é um funcional de  $n_0$ . Dessa forma passamos a saber que todos os observáveis no estado

<sup>9</sup>Determinantes de Slater são expressões que descrevem a função de onda de um sistema de muitos fermions, como elétrons por exemplo.

<sup>10</sup>À “grosso modo”, funcional é uma entidade matemática que leva um vetor em um número. O funcional da densidade, por exemplo, leva um vetor posição ao valor da densidade de elementos nessa posição.

fundamental são também funcionais de  $n_0$  e logo podem ser calculados diretamente de  $n_0$ , ou seja,  $n_0$  e  $\Psi_0$  são equivalentes.

O detalhe que faz isso possível é que conhecer  $n_0(\mathbf{r})$  implica em um conhecimento implícito sobre o sistema muito maior do que aparenta, por se tratar de uma simples função de um vetor posição. A função de onda do estado fundamental não apenas deve reproduzir a densidade no estado fundamental, mas também minimizar a energia do sistema. Para uma dada densidade no estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$  esse requerimento pode ser escrito como

$$E_{v,0} = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{U} + \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.15)$$

onde  $E_{v,0}$  denota a energia do estado fundamental no potencial  $v(\mathbf{r})$ . A equação acima nos diz que para uma dada densidade  $n_0(\mathbf{r})$  a função de onda do estado fundamental  $\Psi_0$  é tal que reproduz  $n_0(\mathbf{r})$  e minimiza a energia. Para uma densidade arbitrária  $n(\mathbf{r})$ , definimos o funcional:

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{U} + \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (2.16)$$

Se  $n(\mathbf{r})$  for uma densidade diferente da densidade do estado fundamental no potencial  $v(\mathbf{r})$  a função de onda  $\Psi$  que a produz será então diferente da função de onda do estado fundamental, e segundo o princípio variacional<sup>11</sup> o mínimo obtido de  $E_v[n]$  será maior que a energia do estado fundamental  $E_{v,0} = E_v[n_0]$ . Portanto, a energia  $E_v[n]$  é minimizada pela densidade no estado fundamental  $n_0$ , e o seu valor no ponto mínimo será  $E_{v,0}$ . A energia total pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{U} + \hat{T} | \Psi \rangle + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.17)$$

na qual o primeiro termo  $\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{U} + \hat{T} | \Psi \rangle =: F[n]$ , que é o funcional da energia interna, é independente de  $v(\mathbf{r})$ , e portanto determinado apenas pela estrutura dos operadores  $\hat{U}$  e  $\hat{T}$ . Essa característica do funcional da energia interna nos permite definir  $\Psi_0$  como sendo a função assimétrica de  $N$  partículas que nos dá o mínimo de  $F[n]$ , e que reproduz  $n_0(\mathbf{r})$ . As últimas três equações e seu desenvolvi-

---

<sup>11</sup>O princípio variacional é um princípio científico utilizado com o cálculo de variações, afim de encontrar funções que minimizem ou maximizem os valores de quantidades que dependam de tais funções.

mento se tratam de uma prova simples<sup>12</sup> para o teorema de Hohenberg-Kohn dadas por M. Levy [11] e E. Lieb (independentemente).

Considera-se um sistema do qual são conhecidos  $v(\mathbf{r})$  e aproximações confiáveis para  $U[n]$  e  $T[n]$ <sup>13</sup>. A princípio, tudo o que precisa-se fazer é a minimização da soma das energias cinética, de interação e potencial

$$E_v[n] = U[n] + T[n] + V[n] = U[n] + T[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.18)$$

com respeito à  $n(\mathbf{r})$ . A função minimizadora  $n_0(\mathbf{r})$  será a densidade de cargas no estado fundamental e  $E_{v,0} = E_v[n_0]$  será a energia do estado fundamental, como já discutido. Assume-se agora que o potencial  $v(\mathbf{r})$  depende de um parâmetro  $a$  que, por exemplo, pode ser o parâmetro de rede em um sólido ou o ângulo entre átomos em uma molécula. Calcular  $E_{v,0}(a)$  para vários valores de  $a$  possibilita encontrar o valor  $a_0$  que minimiza  $E_{v,0}(a)$ .

Este valor  $a_0$  é a constante de rede ou ângulo do estado fundamental. Dessa forma podemos calcular quantidades como geometrias e tamanhos de moléculas, parâmetros de rede, volumes de células unitárias, energias totais, etc. Através da análise da variação de  $E_{v,0}(a)$  quando  $a$  é variado também se torna possível o cálculo da compressibilidade, espectro de phonons (em sólidos) e o módulo de Young, dentre outras propriedades. Pela comparação da energia total de um sistema composto com a energia total de se seus constituintes (no caso átomos, ou moléculas menores) pode-se ainda obter energias de dissociação, por exemplo. Todas essas possibilidades seguem diretamente da Teoria do funcional da densidade não sendo necessário em qualquer momento resolver a equação de Schrödinger ou realizar aproximações de “apenas um corpo”.

Em teoria seria possível calcular todos os observáveis dessa forma, já que o teorema HK garante que todos eles são funcionais de  $n_0(\mathbf{r})$ . Porém, na prática não se sabe fazer isso explicitamente. Outro detalhe é que a própria minimização da energia já se trata de um problema numérico muito complexo por si só, lembrando que ainda são necessárias aproximações confiáveis para  $T[n]$  e  $U[n]$  já de início.

Adiante mostra-se como é feita de fato a *DFT*. São mostrados também dois tipos de abordagem para lidar com a densidade, a aproximação local da densidade, e a semi-local dependente do gradiente.

<sup>12</sup>Prova fornecida pelo artigo [10].

<sup>13</sup> $U[n]$  e  $T[n]$  são funcionais universais definidos pelo valor esperado dos operadores  $\hat{U}$  e  $\hat{T}$

### 2.3.2 As equações de Kohn-Sham

A teoria do funcional da densidade pode ser implementada de algumas formas diferentes. A abordagem mais utilizada é o *ansatz*<sup>14</sup> de Kohn-Sham [12], que não utiliza apenas a densidade de partículas, trazendo de volta funções de onda ao problema. Portanto, nessa abordagem, a *DFT* se parece formalmente com uma teoria quântica de partícula única, embora efeitos de muitos corpos (correlação<sup>15</sup> e troca<sup>16</sup>) sejam devidamente incluídos.

Como mencionado anteriormente, embora em teoria seja possível calcular todos os observáveis diretamente a partir da densidade de elétrons que minimiza a energia, na prática não se sabe fazer isso explicitamente. A formulação de Kohn-Sham (KS) ataca este problema trocando o sistema totalmente interagente por um não interagente. O método consiste em uma aproximação de campo médio na qual a função de onda é decomposta em produtos de orbitais atômicos  $\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})$  especiais de um elétron. O novo Hamiltoniano deverá reproduzir as interações coulumbianas com todos os outros elétrons e núcleos além de conter um termo  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  que contabilize os efeitos de correlação e troca.

Obtem-se então as equações de Kohn-Sham:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i\Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + v_{ef}(\mathbf{r})\right)\Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i\Psi_i^{KS}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

$v_{ef}$  é o potencial efetivo:

$$\begin{aligned} v_{ef}(\mathbf{r}) &= V_{en}(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \\ &= V_{en}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

sendo  $V_{en}(\mathbf{r})$  e  $V_{ee}(\mathbf{r})$  os termos que reproduzem as interações com os núcleos e com os outros elétrons, respectivamente.

<sup>14</sup>O método *ansatz* é aquele em que há um “palpite” inicial consciente para uma solução e depois este “palpite” é testado.

<sup>15</sup>O efeito de correlação é o efeito de interação entre os elétrons no sistema quântico.

<sup>16</sup>O efeito de troca é um efeito quântico, sem paralelo clássico, que aumenta ou diminui o valor esperado da energia e/ou distância de partículas idênticas quando suas funções de onda se sobrepõem, ou seja, quando estão próximas.

Os orbitais de Kohn-Sham  $\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})$  reproduzem corretamente a densidade eletrônica, mas não têm significado físico. A energia total do sistema será dada por:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int V_{xc}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]. \quad (2.21)$$

Até aqui mostrou-se a *DFT* como uma teoria exata, no entanto as interações mais complexas, a saber troca e correlação, estão incorporadas ao termo  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ . A equação de autovalores apresentada acima pode ser resolvida iterativamente, o que compõe o custo computacional da *DFT*.

O procedimento iterativo segue até alcançar auto consistência, tendo começado a partir de um palpite inicial para a densidade de cargas. Através do cálculo das forças, quando atinge-se tal auto consistência, a energia do sistema pode ser minimizada com respeito às coordenadas atômicas. Matematicamente este último processo corresponde a encontrar um ponto estacionário de uma função cuja forma não é bem conhecida, podendo ser atacado através de diferentes métodos, como o Gradiente Conjugado<sup>17</sup> escolhido no presente trabalho.

Sumarizemos então a solução do problema pela abordagem de Kohn-Sham: inicialmente assume-se um palpite para a densidade de elétrons do sistema para que seja possível calcular o potencial efetivo inicial; segue então a diagonalização das equações de Kohn-Sham; uma vez obtidas as soluções encontram-se a energia total do sistema e a densidade de elétrons; por fim avalia-se o critério de convergência. Caso tal critério seja satisfeito o chega-se à auto consistência e o processo para, podendo então ser calculadas várias propriedades, caso contrário a densidade calculada é definida como densidade inicial de um novo processo idêntico, seguindo a iteratividade.

Uma vez resolvida a parte eletrônica do sistema, ou seja, quando atinge-se auto consistência e as propriedades se tornam acessíveis, procede-se à solução da parte nuclear. As forças que atuam sobre os núcleos são calculadas. Caso tais forças sejam maiores que o critério de convergência definido uma nova geometria é proposta, sendo uma nova densidade eletrônica obtida, da qual se reinicia o processo

<sup>17</sup>Apresenta-se brevemente este método no apêndice B.

auto consistente descrito no parágrafo anterior. Caso o critério seja satisfeito obtém-se finalmente a geometria otimizada.

Levando em conta que a massa nuclear é muito maior que a massa eletrônica se torna razoável em certos casos negligenciar a mecânica quântica substituindo a equação de Schödinger para os núcleos pela lei clássica de movimento. As forças que atuam nos núcleos podem ser avaliadas pelo teorema de Hellmann-Feynman [13]:

$$\mathbf{F}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_k} = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{en}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_k} d^3r - \frac{\partial E_l}{\partial \mathbf{R}_k}. \quad (2.22)$$

Nesta forma  $n(\mathbf{r})$  é a densidade após o processo autoconsistente,  $V_{en}(\mathbf{r})$  o potencial causado por ela, e o último termo é a contribuição dos outros núcleos.

### 2.3.3 O Pseudopotencial

O conceito de pseudopotencial consiste da substituição dos efeitos resultantes da presença de certos elétrons e núcleos por um potencial efetivo, aproveitando propriedades conhecidas afim de facilitar e viabilizar o desenvolvimento dos cálculos.

Em diversas situações a equação de Schödinger de muitos corpos pode ser consideravelmente simplificada caso os elétrons sejam divididos em dois tipos: elétrons de valência e elétrons de caroço, sendo os últimos próximos e fortemente ligados à seus núcleos. Os elétrons de caroço não são muito significativos nas ligações entre átomos. Estes são responsáveis principalmente por um efeito de “blindagem” da interação do núcleo com outras partículas, formando junto dele um conjunto que muitas vezes pode ser considerado inerte. As propriedades das ligações químicas são quase completamente derivadas dos elétrons de valência, especialmente em metais e semicondutores. Essa separação sugere então que o problema pode ser reduzido para a interação entre os elétrons de valência e núcleos iônicos que representem os átomos junto de seus respectivos elétrons de caroço.

Na abordagem de Kohn-Sham, caso fossem contabilizados todos os elétrons, o custo computacional seria inviável. Isso aconteceria por conta da rápida oscilação das funções de onda próximas ao núcleo causada pelo forte potencial nesta região, e pela exigência de ortogonalidade entre essas funções. A adoção de um pseudopotencial que fixa o estado e representa o efeito dos elétrons de caroço e núcleo suaviza o comportamento da função de onda dos elétrons de valência, que são os maiores responsáveis pelas propriedades eletrônicas, possibilitando assim a solução numérica

do problema.

### 2.3.4 LDA - Aproximação local da densidade

Historicamente, e em alguns casos mesmo na prática, a *LDA* é a classe de aproximações mais importante para o funcional de troca e correlação na *DFT*. Para compreender o conceito de uma *LDA* vejamos novamente como a energia cinética por volume de um sistema homogêneo não-interativo é tratada no modelo de Thomas-Fermi.

Para o caso de um sistema que não interage (especificado pelo sub-índice  $s$ , de “*single-particle*”) a função “densidade de energia cinética” é dada no modelo de Fermi por:

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}. \quad (2.23)$$

Utilizando esta equação com  $n = n(\mathbf{r})$

$$t_s(\mathbf{r}) \approx t_s^{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (2.24)$$

A energia cinética total é obtida pela integração sobre todo o espaço:

$$T_s^{LDA}[n] = \int t_s^{hom}(n(\mathbf{r})) d^3r = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3r. \quad (2.25)$$

Para a energia cinética a aproximação  $T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n]$  não é muito boa, mas o conceito *LDA* se mostrou muito útil para calcular outro componente da energia total em alguns sistemas: as energias de troca e correlação  $E_{xc}[n]$ . Vindo da energia de troca para um líquido de elétrons<sup>18</sup> homogêneo:

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (2.26)$$

Obtem-se a energia de troca na *LDA* (integrando sobre todo o espaço):

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n^{4/3} d^3r. \quad (2.27)$$

---

<sup>18</sup>Líquido de elétrons é a aproximação na qual os elétrons interagem entre si coulumbicamente e se movem em um potencial formado pelos íons que são fixos, ou seja, esse potencial só varia com a posição.

Para a energia de correlação  $E_c[n]$  a situação é mais complicada. Esta energia pode ser obtida com base em cálculos precisos para correlação de líquidos de elétrons feitos através do método Monte Carlo Quântico. A equação para as energias de correlação e troca  $E_{xc}[n]$  na *LDA*, independente de qualquer parametrização, fica:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}^{hom}(n)|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r = \int e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) d^3r, \quad (2.28)$$

onde  $e_{xc}^{hom} = e_x^{hom} + e_c^{hom}$ . O potencial de troca e correlação correspondente é:

$$v_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \left. \frac{\partial e_{xc}^{hom}(n)}{\partial n} \right|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})}. \quad (2.29)$$

Essa aproximação para  $E_{xc}[n]$  se provou muito bem sucedida, mesmo quando aplicada a sistemas que diferem bastante da idealização de líquido de elétrons da qual deriva. Uma explicação parcial para esse sucesso é o cancelamento sistemático de erros. A *LDA* acaba por subestimar  $E_c[n]$  mas ao mesmo tempo sobreestima  $E_x[n]$ , resultando em certo cancelamento. Por muito tempo a *LDA* tem sido aplicada com sucesso em vários problemas, sendo um exemplo o cálculo de estruturas de bandas e energias totais em física do estado sólido.

Vale agora recapitular como segue a *DFT* prática, e onde a *LDA* entra em sua estrutura conceitual. O que sistemas reais, como átomos, moléculas e sólidos têm em comum é que são todos simultaneamente não-homogêneos (os elétrons são expostos a um campo elétrico gerado pelo núcleo, que varia espacialmente) e interativos (os elétrons interagem por interação coulumbiana e interações quânticas). A maneira pela qual a teoria do funcional da densidade, na aproximação da densidade local, trata este problema não-homogêneo de muitos corpos é pela decomposição em dois problemas menos complicados: a solução de um problema espacial interativo (o líquido homogêneo de elétrons) que produz a energia de correlação e troca para o pseudopotencial, e a solução de um problema não-homogêneo não-interativo (o gás não-homogêneo de elétrons descrito pelas equações de Kohn-Sham) que produz a densidade de partículas. Ambos os passos são conectados pelo potencial de densidade local (2.29).

O modo como o problema não-homogêneo de muitos corpos é decomposto e os vários aperfeiçoamentos aplicáveis à *LDA* estão por trás do grande sucesso da *DFT* no estudo quântico de materiais reais. Na próxima sessão apresenta-se uma interessante e importante melhoria à *LDA*, a aproximação do gradiente generalizado.

### 2.3.5 GGA - Aproximação do gradiente generalizado

Na aproximação local da densidade explora-se o conhecimento da densidade em um ponto  $\mathbf{r}$ . Mas, como se sabe, qualquer sistema real não é homogêneo, ou seja, não só varia a densidade de acordo com o ponto escolhido como também varia a densidade das respectivas vizinhanças. Sendo assim, parece razoável que ser útil incluir informações sobre a razão dessa variação no funcional da densidade. Uma primeira tentativa foi a chamada aproximação por expansão do gradiente (*GGA*). Nesta classe de aproximação tenta-se calcular correções pelo gradiente de densidade nas formas  $|\nabla n(\mathbf{r})|$ ,  $|\nabla n(\mathbf{r})|^2$ ,  $\nabla^2 n(\mathbf{r})$ , etc., para a *LDA*. Na prática, no entanto, verificou-se que incluir tais correções de ordem mais baixas não traziam nenhuma melhoria à *LDA* e de fato chegavam a piorá-la. Já expansões de ordens maiores são muito complicadas e difíceis de calcular e portanto não são viáveis.

Houve um grande avanço quando chegou-se a conclusão que ao em vez de expansões sistemáticas poderiam ser usados funcionais mais gerais de  $n(\mathbf{r})$  e  $\nabla n(\mathbf{r})$ , funcionais estes da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r. \quad (2.30)$$

Tais funcionais ficaram conhecidos como aproximações do gradiente generalizado (*GGA*, do inglês *Generalized-Gradient Approximation*) [14]. Diferentes *GGAs* diferem na escolha da função  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  e isso faz com que *GGAs* sejam muito mais diferentes entre si que diferentes formulações de *LDAs*. Estas últimas são essencialmente maneiras diferentes de escrever a mesma expressão, enquanto que dependendo do método que for utilizado para obter  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  *GGAs* muito diferentes podem ser criadas.

## 2.4 Tight-Binding e DFT

*DFTB* é um esquema baseado em funcionais de densidade para a determinação de parâmetros necessários à modelos *Tight-binding*, no âmbito do formalismo da combinação linear de orbitais atômicos.

A seguir apresenta-se a aproximação *Tight-binding* e o desenvolvimento da *DFTB* assistida pela Teoria do Funcional da Densidade.

### 2.4.1 A aproximação Tight-Binding

*Tight binding*, em livre tradução “ligação estreita”, se trata de um modelo no qual os elétrons estão fortemente ligados aos átomos aos quais pertencem, e portanto, interagem limitadamente com estados e potenciais de outros átomos em sua vizinhança. Nessas condições a função de onda dos elétrons em questão acaba por se tornar muito semelhante à função de onda do elétron no átomo livre, como se estivesse isolado, o que pode tornar o problema da construção das funções de onda na rede bem menos complexo.

Considera-se uma rede hipotética composta por apenas um tipo de átomo e seus respectivos elétrons formando um arranjo cúbico de corpo centrado, como por exemplo uma rede de átomos de potássio. Imagine que inicialmente tais átomos estejam muito distantes uns dos outros de modo a não haver interação alguma entre eles. A medida que se aproxima e suas distâncias se tornam da mesma ordem de grandeza da rede real, como encontrada na natureza, seus níveis acessíveis de energia começam a sofrer pequenas alterações. Como dito pelo princípio de exclusão de Pauli dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico, portanto os níveis de energia desses átomos idênticos que se aproximam se transformam em pequeninas bandas de energia. O modelo *Tight-binding* lida com o caso no qual essa superposição de orbitais atômicos se torna minimamente significativa a ponto de requerer correções ao caso do átomo isolado.

Para desenvolver o modelo Tight-binding nós assumimos que na vizinhança de cada sítio da rede o Hamiltoniano cristalino pode ser aproximado pelo Hamiltoniano de apenas um átomo da espécie que a constitui, como se estivesse localizado neste ponto. Assumimos também que os níveis de energia para os elétrons ligados são bem definidos, dessa forma sendo  $H_{at}$  o Hamiltoniano do átomo e  $\Psi_n$  um nível ligado de  $H_{at}$ :

$$H_{at}\Psi_n = E_n\Psi_n. \quad (2.31)$$

Em seguida, estando o átomo na origem do sistema de coordenadas, requerimos que  $\Psi_n$  seja bem pequena quando  $r$ <sup>19</sup> tiver um valor da ordem de grandeza da constante de rede ou maior, valor o qual podemos chamar de alcance de  $\Psi_n(\mathbf{r})$ . Sempre que o Hamiltoniano completo do cristal só começar a diferir de  $H_{at}$  à distâncias

---

<sup>19</sup> $r$  é o módulo de  $\mathbf{r}$ , o vetor posição.

da origem maiores que o alcance de  $\Psi_n(\mathbf{r})$  esta última será uma ótima aproximação para uma auto função de um estado estacionário de  $H$ , assim como também será qualquer  $\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ , sendo  $\mathbf{R}$  um vetor da rede de Bravais (já que  $H$  tem a periodicidade da rede). Vamos então desenvolver a correção para este caso:

$$H = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

$\Delta U(\mathbf{r})$  é o termo que representa todas as correções necessárias que somadas a  $H_{at}$  se tornam o potencial periódico do cristal. Por hora iremos desprezá-lo, pois trataremos da região próxima ao sítio, onde  $\Delta U(\mathbf{r})$  é muito pequeno. Decorre então que cada nível atômico  $\Psi_n$  gera no cristal  $N$  níveis  $\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  no potencial periódico, com  $N$  sendo o número de sítios da rede e  $\mathbf{R}$  um vetor da rede de Bravais. Portanto, para satisfazer o teorema de Bloch,

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

devemos ter uma solução composta por  $N$  combinações lineares que obedeçam à relação (2.33), ou seja:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (2.34)$$

onde  $\mathbf{k}$  varre os  $N$  pontos na primeira zona de Brillouin<sup>20</sup> respeitando a condição de contorno de Born von Karman<sup>21</sup>. Verifica-se então que (2.34) obedece à condição de Bloch:

---

<sup>20</sup>A primeira zona de Brillouin é a célula unitária da rede de uma estrutura no espaço recíproco, sua importância vem do fato de que contém grande parte da informação sobre o sólido. Mais sobre a primeira Z.B. e o espaço recíproco no apêndice A.

<sup>21</sup>A condição de contorno de Born-von Karman é na verdade um conjunto de condições de contorno que impõe a restrição de que uma função de onda deve ser periódica em certa rede de Bravais.

$$\begin{aligned}
 \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \Psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') \\
 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[ \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \Psi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) \right] \\
 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[ \sum_{\mathbf{Y}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{Y}} \Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{Y}) \right] \\
 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

A troca de variáveis  $\mathbf{Y} = (\mathbf{R}' - \mathbf{R})$  só foi possível no índice do somatório porque estamos somando em todos os sítios.

Portanto temos as funções de onda que satisfazem a condição com o vetor de onda  $\mathbf{k}$ , mas ainda com as características de níveis de energia atômicos. Para que apareçam de fato na aproximação as bandas de energia do sólido vamos procurar uma solução que mantenha a forma (2.34), mas que leve em conta a pequena contribuição de  $\Delta U(\mathbf{r})$ :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \tag{2.36}$$

onde  $\phi(\mathbf{r})$  não é exatamente uma função de onda de estado atômico estacionário, mas uma função que iremos calcular. Lembrando da equação (2.32), se o produto  $\Delta U(\mathbf{r})\Psi_n(\mathbf{r})$  for suficientemente pequeno podemos esperar que a função  $\phi(\mathbf{r})$  seja muito semelhante à  $\Psi_n(\mathbf{r})$ . Vamos então procurar uma  $\phi(\mathbf{r})$  que possa ser expandida em orbitais atômicos localizados:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \Psi_n(\mathbf{r}). \tag{2.37}$$

Segundo o presente desenvolvimento a equação de Schödinger do cristal é:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = (H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{r}). \tag{2.38}$$

Multiplicando tal equação pelo orbital atômico  $\Psi_n^*(\mathbf{r})$ , integrando em todo  $(\mathbf{r})$ , e levando em conta que

$$\int \Psi_n^*(\mathbf{r}) H_{at} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int (H_{at} \Psi_m(\mathbf{r}))^* \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_m \int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{2.39}$$

obtemos a relação

$$(\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \int \Psi_m^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.40)$$

Substituindo (2.36), (2.37), e usando a ortonormalidade dos orbitais atômicos em (2.40), definimos uma equação de autovalores para determinar  $b_n(\mathbf{k})$  e as energias de Bloch  $\varepsilon(\mathbf{k})$ :

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m)b_m = & -(\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \Psi_m^*(\mathbf{r})\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) b_n \\ & + \sum_n \left( \int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r})\Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) b_n \\ & + \sum_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r})\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) b_n. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Assumimos então que as integrais nos primeiro e terceiro termos da direita na equação (2.41) são bem pequenas, já que ambos contém o produto de duas funções de onda atômicas centradas em sítios diferentes<sup>22</sup>, da forma (2.42) mostrada abaixo. Assumimos ainda que o segundo termo também é pequeno porque nesse caso as funções de onda atômicas se tornarão bem pequenas à distâncias em que começa a diferir significativamente o potencial periódico do potencial atômico ao qual estamos fazendo a aproximação.

$$\int \Psi_m^*(\mathbf{r})\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

Logo, vemos que todos os termos que compõe  $(\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m)b_m$  são pequenos, e portanto, este valor sempre será também pequeno. Para garantir que isso aconteça  $b_m$  deverá sempre ser pequeno quando  $(\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m)$  não for. Supondo que  $\varepsilon(\mathbf{k})$  seja próximo ao nível  $E_0$  do átomo:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx E_0, \quad b_m \approx 0 \text{ a não ser que } E_m \approx E_0. \quad (2.43)$$

Podemos determinar um pouco melhor agora os níveis de energia no sólido usando a equação (2.43) para estimar o lado direito de (2.41), contabilizando apenas

---

<sup>22</sup>Integrais de produtos de funções de onda centradas em diferentes sítios da rede são conhecidas como integrais de *overlap*. A aproximação *Tight-binding* explora justamente o caso em que os valores de tais integrais são bem pequenos.

os níveis com energias degeneradas ou muito próximas a  $E_0$ . Caso este nível “0” não seja degenerado, ou seja, originado de um nível  $s$ , a aproximação (2.41) se reduzirá a apenas uma equação, dando então uma relação explícita para a banda de energia que surge desse nível. Por outro lado, fosse “0” proveniente de um nível atômico  $p$ , teríamos três conjuntos de equações homogêneas em (2.41) por se tratar agora de um nível triplamente degenerado. Sendo assim, seus auto valores dariam  $\varepsilon(\mathbf{k})$  para as três bandas  $p$ , e as soluções  $b(\mathbf{k})$  seriam a combinação linear adequada de orbitais atômicos  $p$  construindo  $\phi$  em todos os pontos  $\mathbf{k}$  na zona de Brillouin.

### 2.4.2 Desenvolvendo a DFTB

*DFTB*<sup>23</sup> aplica o formalismo de combinação linear de orbitais atômicos otimizado introduzido por Eschrig e Bergert para cálculos de estruturas de banda. Nesse método os orbitais de Kohn-Sham  $\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})$  do sistema são expandidos em termos de uma base de funções vetoriais localizadas,  $\phi_\mu$ , centradas nos átomos:

$$\Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k). \quad (2.44)$$

Como resultado de tal expansão as equações de Kohn-Sham (2.19) se tornam um conjunto de equações algébricas:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \nu, i \quad (2.45)$$

onde

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle \quad \text{e} \quad S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle. \quad (2.46)$$

A energia total do sistema é aproximada pela soma de todos os autovalores dos orbitais ocupados acrescida de um potencial repulsivo de dois corpos

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_k \sum_{l \neq k} V_{rep}(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k|), \quad (2.47)$$

sendo  $n_i$  o número de ocupação do orbital  $i$ .

Para que sejam determinados os elementos de matriz e as contribuições repulsivas  $V_{rep}$  é necessária a construção de um pseudopotencial. Tal construção se

---

<sup>23</sup>Segue-se nessa sessão o desenvolvimento de D. Porezag, Th. Frauenheim, e Th. Köhler [15].

da em três passos: a criação de um pseudo átomo pela solução das equações de Kohn-Sham modificadas; o cálculo de todos os elementos de matriz de *overlap* e do Hamiltoniano; e o ajuste do potencial repulsivo de curto alcance.

As funções de onda pseudoatômicas são escritas em termos de orbitais de Slater<sup>24</sup> e harmônicos esféricos. Usando *ansatz*<sup>25</sup> é então realizado um processo auto consistente para resolver as equações de Kohn-Sham modificadas:

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v^{psat}(\mathbf{r}) \right) \phi_\nu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\nu^{psat} \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

com

$$v^{psat}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] + \left( \frac{|\mathbf{r}|}{r_0} \right)^N. \quad (2.49)$$

O último termo de (2.49) é introduzido para melhorar o cálculo de estruturas de banda. Ele força as funções de onda a evitarem regiões distantes dos núcleos, criando uma densidade eletrônica mais condensada quando comparada ao átomo livre, sendo  $N$  e  $r_0$  os parâmetros que o regulam. Dentre estes  $r_0$  tem maior impacto, podendo ser otimizado para proporcionar melhores resultados. Os autores do método sugerem no entanto que duas vezes o raio covalente do elemento em questão é em geral uma boa escolha para  $r_0$ .

As soluções  $\phi_\nu$  da equação (2.48) formam a base para o tratamento de combinação de orbitais do sistema, e numa descrição de base mínima<sup>26</sup> apenas os orbitais de valência são considerados. O potencial sobre um elétron causado pela estrutura atômica é aproximado por:

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = \sum_k V_0^k(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|), \quad (2.50)$$

sendo  $V_0^k$  o potencial de um pseudo átomo neutro na formulação de Kohn-Sham.

A matriz de *overlap* contém apenas elementos centrados em pontos diferentes, podendo ser calculados diretamente. Os elementos da matriz hamiltoniana, consistente com a equação (2.50), são:

<sup>24</sup>Orbitais de Slater são funções utilizadas no método de combinação linear de orbitais. Elas apresentam decaimento exponencial e obedecem ao teorema de Kato quando  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_k$ .

<sup>25</sup>Ver nota de rodapé 14, página 21.

<sup>26</sup>Cada estado de momentum angular corresponde a uma única função radial.

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \varepsilon_{\mu}^{at} & \text{se } \mu = \nu \\ \langle \phi_{\mu}^i | \hat{T} + V_0^i + V_0^j | \phi_{\nu}^j \rangle & \text{se } \mu \neq \nu \\ 0 & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (2.51)$$

com os índices  $i$  e  $j$  indicando o átomo no qual a função de onda e o potencial estão centrados. Note-se que os autovalores do átomo livre ocupam a diagonal do hamiltoniano, garantindo a convergência ao limite de átomos isolados.

Devido ao fato de que nessa aproximação todos os elementos de matriz dependem apenas da distância interatômica só é necessário calculá-los uma única vez para cada diferente par de átomos. De posse de alguma quantidade de valores para certas distâncias interatômicas, valores para quaisquer outras distâncias podem ser determinados por interpolação dos valores já conhecidos.

Resta agora ajustar o potencial repulsivo  $V_{rep}(R)$ . O procedimento descrito para o cálculo do hamiltoniano nos parágrafos anteriores permite que seja determinado o primeiro termo de (2.47), que é a energia de toda a estrutura de bandas  $E_{BS}$ . Portanto, basta calcular a diferença entre esta e a energia resultante de um cálculo auto consistente para o par de átomos à diferentes distâncias:

$$V_{rep}(R) = E_{LDA}(R) + E_{BS}(R). \quad (2.52)$$

## 2.5 Os Programas SIESTA e DFTB+

Nesse trabalho foram utilizados o programa SIESTA<sup>27</sup> e o programa DFTB+<sup>28</sup> para realizar as simulações que possibilitaram a obtenção das informações necessária ao cálculo do módulo de Young dos *CNTs* abordados. Enquanto o SIESTA calcula a partir de primeiros princípios, baseando-se na *DFT*, o programa DFTB+ se baseia nas formulações da *DFTB*, utilizando o pacote de parâmetros *mio*. Espera-se portanto que o DFTB+ seja capaz de obter resultados consideravelmente mais rápido que o SIESTA, uma vez que a *DFT* completa traz consigo um custo computacional maior.

Fator determinante nas simulações em ambos os programas é a amostragem na primeira zona de Brillouin (ver apêndice A). Cálculos em física do estado sólido

<sup>27</sup>Páginas na web: <http://icmab.cat/leem/siesta/>,

<sup>28</sup><http://www.dftb-plus.info/>.

podem ser consideravelmente simplificados com a utilização do espaço recíproco, ou espaço  $k$ , principalmente nos sólidos com ordem de longo alcance. Neste contexto surge a importância da referida zona, em ambos os programas são definidos pontos de amostragem específicos para a realização dos cálculos. Dependendo da posição na zona de Brillouin a contribuição do respectivo ponto será menor ou maior, e há ainda equivalência entre determinados pontos, que não devem ser contabilizados mais de uma vez com o mesmo peso. Fica evidente então a importância da boa escolha destes pontos.

A princípio quanto maior for o número de pontos utilizados maior será a qualidade dos resultados obtidos, mas em contra partida maior será o custo computacional agregado. Nesse trabalho, como já mencionado, é também explorado o impacto da amostragem de diferentes quantidades de pontos no SIESTA e no DFTB+. Outra informação relevante é que ambos os programas utilizam o método de H. J. Monkhorst e J. D. Pack [16] para definir os pontos de amostragem, havendo assim mais uma característica de equivalência no processo de obtenção dos resultados.

A seguir discute-se um pouco mais sobre os detalhes destes programas. Ao fim do trabalho verifica-se a compatibilidade entre os resultados, o que se espera para os nanotubos em questão, e o respectivo custo computacional agregado.

### 2.5.1 SIESTA

SIESTA [17] - *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*, em livre tradução Iniciativa Espanhola para Simulações eletrônicas com Milhares de Átomos, é um programa e método capaz de calcular estruturas eletrônicas e realizar simulações *ab initio*<sup>29</sup> de moléculas e sólidos com grandes quantidades de átomos, como sugere seu nome.

O SIESTA é baseado na *DFT*, como já dito anteriormente, e pode usar tanto funcionais *LDA* quanto *GGA*, incluindo polarização de spin, colinear ou não. As interações eletrônicas são representadas com o auxílio de pseudopotenciais no âmbito da formulação de Kohn-Sham. As equações da *DFT* são resolvidas via campo auto consistente (do inglês *self consistent field*, *SCF*). Para dado Hamiltoniano a equação de Schrödinger de uma partícula é resolvida produzindo a energia e a matriz densidade para o estado através de um processo de diagonalização.

---

<sup>29</sup>Um cálculo é dito *ab initio*, ou de primeiros princípios, se ele depende diretamente de leis básicas e bem estabelecidas da natureza sem a necessidade de suposições adicionais.

Obtida a matriz densidade, o esquema de campo auto consistente continua, calculando uma nova matriz Hamiltoniana, caso a convergência não tenha sido alcançada. Os termos que envolvem integrais entre dois átomos apenas, como da energia cinética, *overlap*, e outros termos relacionados com o pseudopotencial são calculados previamente em função de suas respectivas distâncias, sendo dispostos de forma a facilitar o cálculo. Os outros termos são calculados com uma rede de pontos no espaço real, quanto mais suave for o integrando menos refinamento na rede de pontos é necessário, e quanto mais refinada for a rede maior será o custo computacional. As forças que atuam nos átomos são obtidas através do teorema de Hellmann-Feynman em forma adequada.

O funcional da densidade configurado no SIESTA para realizar as simulações deste trabalho foi o *GGA* formulado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [18]. O programa fornece também algumas opções de métodos para a otimização da geometria, tendo sido escolhido o algoritmo do Gradiente Conjugado<sup>30</sup>.

### 2.5.2 DFTB+

O DFTB+ [19] é um programa e método que implementa o método de Tight Binding com a Teoria do Funcional da Densidade para o estudo de propriedades eletrônicas de materiais. Essa técnica é capaz de fornecer resultados de precisão próximos à mecânica quântica porém com rapidez semelhante a de métodos que utilizam modelos clássicos atomistas, o que naturalmente a torna poderosa para simulações de sistemas com numerosa quantidade de átomos.

Este esquema possibilita o estudo de propriedades mecânicas, estruturas de banda, orbitais atômicos e a visualização de superfícies de Fermi<sup>31</sup>, permitindo um amplo entendimento da estrutura eletrônica dos materiais. É possível ainda realizar análise de populações e utilizar a densidade para a visualização da distribuição de cargas. Para sistemas nos quais o balanço de cargas entre pares de átomos é pequeno, o DFTB+ ainda é capaz de usar o método de carga auto consistente (do inglês *self consistent charge, SCC*) para melhorar a descrição das ligações químicas.

Além do termo repulsivo eletrônico e do termo repulsivo de curto alcance, a

---

<sup>30</sup>Aborda-se tal método no apêndice B, como já mencionado.

<sup>31</sup>A superfície de Fermi é uma fronteira muito útil na predição das propriedades térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas de diversos materiais. A forma da superfície de Fermi deriva da periodicidade e simetria da rede cristalina e da ocupação das bandas eletrônicas de energia.

energia final aproximada de Kohn-Sham inclui a interação coulumbiana entre flutuações de carga. À longas distâncias essa característica contabiliza as forças eletrostáticas entre cargas e inclui, aproximadamente, contribuições de auto interação de um dado átomo, caso a dupla de cargas esteja neste mesmo átomo.

Para os cálculos são necessários arquivos que contenham os parâmetros da DFTB<sup>32</sup>, os chamados arquivos Slater-Koster, para o cálculo da interação entre os elementos na estrutura. Neste trabalho foi usado o pacote de arquivos *mio*<sup>33</sup>. Se por acaso não houverem parâmetros definidos para os elementos simulados, o programa é capaz de incluir uma tarefa para determiná-los, possibilitando dessa forma o estudo de sistemas novos.

Assim como o SIESTA este programa também oferece uma gama de métodos para a otimização de geometria de estruturas. Da mesma forma foi escolhido o algoritmo do Gradiente Conjugado.

## 2.6 Calculando o módulo de Young

Como mencionado na introdução ao trabalho, o módulo de Young (ou módulo de elasticidade) se trata de uma medida de rigidez de um material relativa ao seu estiramento. Esta grandeza é uma propriedade intrínseca do material, dependendo de sua composição química e de sua organização estrutural. O módulo de Young pode ser obtido de uma razão entre a força de tensão exercida e a deformação sofrida pelo material na direção de aplicação dessa tensão. Esse valor pode ser calculado da seguinte forma:

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (2.53)$$

na qual  $\sigma$  é a tensão aplicada, em pascal (Pa), e  $\epsilon$  a deformação relativa (adimensional), ou seja,

$$Y = \frac{F/A_0}{\Delta l/l_0} = \frac{Fl_0}{A_0\Delta l}. \quad (2.54)$$

$F$  é a força em Newtons;  $l_0$  o “comprimento relaxado”;  $\Delta l$  a deformação causada, na mesma medida comprimento de  $l_0$ ; e  $A_0$  é a área da seção transversal através da

<sup>32</sup>Mencionados na sessão 2.4.2.

<sup>33</sup>Este pacote pode ser encontrado em <http://www.dftb.org/>.

qual é exercida a tensão, medida em unidade de  $l_0$  quadradas. Em outra abordagem pode-se então escrever  $F$ , a força necessária para causar uma deformação  $\Delta l$ , em função de  $Y$ :

$$F = \left( \frac{Y A_0}{l_0} \right) \Delta l. \quad (2.55)$$

Comparando com a Lei de Hooke

$$F = k \Delta l = \left( \frac{Y A_0}{l_0} \right) \Delta l, \quad (2.56)$$

obtem-se  $k$  em função de  $Y$ :

$$k = \left( \frac{Y A_0}{l_0} \right). \quad (2.57)$$

Sabe-se também que a energia potencial elástica do sólido deformado é dada por

$$U_e = \frac{1}{2} k (\Delta l)^2, \quad (2.58)$$

e pode-se escrevê-la em função da deformação relativa, multiplicando por  $l_0$  em cima e embaixo:

$$U_e = \frac{1}{2} k (\Delta l)^2 \frac{l_0^2}{l_0^2} = \frac{1}{2} k l_0^2 \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)^2. \quad (2.59)$$

Define-se então uma constante  $c$  que tem unidade de energia:

$$c = \frac{1}{2} k l_0^2. \quad (2.60)$$

Caso seja conhecida a curva da energia para o estiramento de um sólido em função de sua deformação relativa  $\Delta l/l_0$  pode-se então calcular seu módulo de Young pela combinação das relações (2.57) e (2.60). A curva será uma parábola dada pela função

$$E = c \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)^2, \quad (2.61)$$

da qual determina-se o valor de  $c$ . Em seguida o módulo de Young pode ser calculado com a relação:

$$Y = \frac{kl_0}{A_0} = \frac{2c}{l_0A_0}. \quad (2.62)$$

Caso estejam as unidades de comprimento em metro, e de  $c$  em Joules, obtem-se o valor de  $Y$  em Pascal.

Mostra-se a seguir o procedimento utilizado neste trabalho para possibilitar o cálculo do módulo de Young dos *CNTs* simulados através dos programas SIESTA e DFTB+.

Para o programa SIESTA inicialmente define-se as coordenadas de todos os átomos de carbono do nanotubo que deseja-se estudar e em seguida colocam-se estas no arquivo de entrada do programa (ver apêndice C). É feita então uma simulação com a variável “`MD.variablecell`” verdadeira, afim de deixar o programa encontrar a geometria e o parâmetro de rede que minimizam a energia, até que o critério de convergência definido pela variável “`MD.MaxForceTol`” seja satisfeito, representando dessa forma a “configuração relaxada” do nanotubo. Este primeiro passo fornece também a própria energia mínima do nanotubo no ambiente de simulação.

Em seguida, os próximos passos de simulação reproduzem o “estiramento virtual” da estrutura a partir da manipulação sucessiva do parâmetro de rede: configura-se a variável “`MD.variablecell`” como falsa, de modo que o parâmetro de rede possa ser fixado, e escolhe-se um parâmetro de rede para cada passo (no caso, para cada simulação), que combinados sejam capazes de representar razoavelmente o processo de estiramento real. Cada passo fornecerá a energia associada a seu respectivo parâmetro de rede. Para “criar” o estiramento basta escolher parâmetros de rede sucessivamente incrementados a partir do parâmetro obtido no primeiro passo, lembrando que tais incrementos devem ser pequenos comparados ao valor do próprio parâmetro, de modo que seja preservada a característica elástica na estrutura. Enfim se torna possível a construção de um gráfico de energia por parâmetro de rede, ou no presente caso energia por variação relativa do parâmetro  $(L - L_0)/L$ , representando a deformação relativa do tubo.

O gráfico obtido será uma parábola que deve refletir caracteristicamente a equação (2.61), porém deslocada para um zero de energia equivalente a energia do nanotubo com parâmetro de rede minimizado. Agora se faz necessário descobrir o coeficiente  $c$  da “equação geradora” que melhor ajuste a curva do gráfico<sup>34</sup>. Certa-

<sup>34</sup>Para este fim foi utilizado o programa Grace.

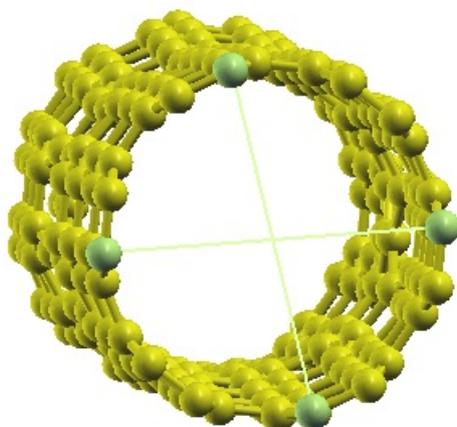
mente a equação que melhor ajusta o gráfico terá a forma:  $y = a + bx + cx^2$ , com um termo não nulo  $bx$  que não está presente na equação (2.61). A presença de tal termo é plenamente esperada por conta da natureza do método computacional, tanto dos aspectos da própria simulação quanto do método de regressão para determinar a equação ajustada. Caso o procedimento descrito seja desenvolvido corretamente, o valor de  $b$  será de qualquer forma muito pequeno quando comparado à  $c$ , sendo assim desprezível; e o valor de  $a$ , que representará a energia do nanotubo “relaxado” como já mencionado, pode também ser desconsiderado, uma vez que ele apenas define o “zero” de energia potencial do sistema.

Chega-se então à uma equação  $y = cx^2$  que tem a mesma forma de (2.61), e finalmente colocando este valor de  $c$  na equação (2.62) se torna possível calcular o módulo de Young do nanotubo, restando ainda definir  $A_0$  para o nanotubo. Com esta finalidade aproxima-se o nanotubo por um cilindro oco com paredes maciças de espessura  $e \approx 3,4\text{Å}$  e raio médio  $\bar{r}$ . Aplicando essas considerações à equação (2.62) obtém-se:

$$Y = \frac{2c}{l_0 2\pi \bar{r} e} \cdot 1,60218 \cdot 10^{-19} = \frac{c}{l_0 \pi \bar{r} e} \cdot 1,60218 \cdot 10^{-19}, \quad (2.63)$$

na qual  $l_0$ ,  $\bar{r}$  e  $e$  devem ser dados em metros. É necessário ainda determinar um raio médio para o nanotubo, e para isso, pode-se fazer uma média com diversas medidas de diâmetros em suas extremidades, como mostrado na figura 2.4.

A obtenção dos resultados por meio do programa DFTB+ segue a mesma ordem descrita para o programa SIESTA: um arquivo de entrada com as coordenadas dos átomos e respectivas espécies atômicas é preparado escolhendo-se também um critério de convergência, tendo sido neste trabalho a variável “`MaxForceComponent`”, correspondente à “`MD.MaxForceTol`” do programa SIESTA. Em seguida o primeiro passo de simulação deve ser feito com a variável “`LatticeOpt`” com o valor “`Yes`”, afim de que seja encontrado o “configuração relaxada” do tubo e seus respectivos parâmetro de rede e energia. Os próximos passos (simulações) devem ser feitos com o valor “`No`” para a variável “`LatticeOpt`”, fixando assim o parâmetro de rede, e bem como no procedimento desenvolvido para o primeiro programa, devem ser feitos com parâmetros de rede sucessivamente incrementados de pequenos valores a partir do parâmetro de menor energia. Se torna também possível a construção de um gráfico de energia por parâmetro de rede com os resultados, do qual as informações



**Figura 2.4:** Indicação de como encontrar os raios médios a partir dos diâmetros, no caso, de um nanotubo (6,6) com dois defeitos Stone-Walles simétricos, um dos tipos que foi estudado nesse trabalho.

podem ser exploradas exatamente da maneira já explicada anteriormente.

# Capítulo 3

## Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados alcançados, mas antes é necessário que sejam elucidados alguns detalhes adicionais acerca das simulações: quanto á escolha da amostragem na primeira zona de Brillouin, e quantos aos critérios de convergência utilizados.

### 3.1 Amostragem no espaço $k$ e critérios de convergência

As primeiras simulações foram realizadas com o programa SIESTA. Afim de escolher as amostragens a serem exploradas o primeiro passo foi determinar o impacto do aproveitamento de diferentes quantidades de pontos  $k$  na energia final obtida na simulação de nanotubos perfeitos. Foram feitas simulações com 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 pontos, sempre dispostos na direção axial do tubo. Os resultados para as respectivas energias finais são mostrados na tabela 3.1. Verificou-se então que para este caso a diferença entre as energias é pequena nas amostragens entre 2 e 64 pontos, sendo extremamente pequena entre 8 e 64 pontos, e inexistente entre 32 e 64 pontos. Portanto, foram escolhidos para avaliar o impacto da amostragem nos valores do módulo de Young os dois extremos mais lógicos: amostragens de 1 e 32 pontos, e a amostragem de aparente maior compromisso entre custo computacional e qualidade, de 16 pontos.

Tabela 3.1: Energia por carbono em diferentes amostragens na “Z. B.”

| Pontos k | Energia final por átomo (eV) |
|----------|------------------------------|
| 01       | -154.713228                  |
| 02       | -154.710642                  |
| 04       | -154.710565                  |
| 08       | -154.710478                  |
| 16       | -154.710479                  |
| 32       | -154.710480                  |
| 64       | -154.710480                  |

As simulações com o programa DFTB+ foram realizadas posteriormente e amostragens semelhantes de pontos  $k$  foram utilizadas, servindo também para fins de comparação. Todos os módulos de Young foram obtidos para amostragens de 1, 16, e 32 pontos, neste último caso exceto para o nanotubo de parede dupla, pois já havia informação suficiente para descartar com segurança a necessidade de tais cálculos.

Outro fator determinante das simulações é o critério de convergência. No programa SIESTA foi utilizado o parâmetro “MD.MaxForceTol” no desempenho deste papel, como já mencionado, sendo  $0,04 \text{ eV}/\text{Å}$  seu valor atribuído (configuração “*default*”). De mesma maneira foi adotado como critério de convergência o parâmetro similar “MaxForceComponent” no DFTB+, e com a motivação das altas velocidades dos processos de simulação este parâmetro foi definido em um valor bem menos tolerante de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ Ha}/\text{Bohr}$ , ou seja, aproximadamente  $0,05 \times 10^{-2} \text{ eV}/\text{Å}$ . Com o critério de convergência duas ordens de grandeza menos tolerante, espera-se um refinamento complementar nos resultados.

## 3.2 Curvas de energia e Módulos de Young

Para todos os casos de estudo foi efetuado o procedimento descrito na sessão 2.6. Através do programa SIESTA foram simulados os seguintes nanotubos: perfeito, de vetor quiral (6,6), como o mostrado na figura 1.4 (página 4); nanotubo de mesma

quiralidade, mas com a introdução de um defeito Stone-Wales simétrico em relação às extremidades da célula (anel (6,6) reproduzido 8 vezes), mostrado na figura 1.7 (página 7); e por último, o nanotubo também de mesma quiralidade, com dois defeitos Stone-Wales simétricos em respeito às extremidades da célula e radialmente opostos, mostrado na figura 1.8 (página 8).

Os gráficos de energia por variação de parâmetro de rede foram criados a partir de uma simulação de relaxamento, que determina a energia mínima, e em seguida dez simulações com parâmetros de rede fixados e incrementados sucessivamente de  $0,1\text{\AA}$  partindo do parâmetro da configuração de menor energia, o qual é determinado pela primeira etapa, fornecendo assim os demais pontos totalizando onze. Esse procedimento de simulações foi idêntico em ambos os programas.

Através do programa DFTB+ foram obtidos resultados para os mesmos nanotubos estudados com auxílio do SIESTA, e ainda para três outros: nanotubo de vetor quiral (6,6) com a introdução de um defeito de vacância central, simétrico em relação às extremidades da célula (Por figura); nanotubo de mesma quiralidade com a introdução de dois defeitos de vacância radialmente opostos, e simetricamente opostos em relação ao eixo do tubo e ao centro da célula (Por figura); e por fim, para um nanotubo (6,6) encapsulado por outro *armchair* perfeito (11, 11), formando uma configuração de parede dupla.

Os gráficos e resultados coletados a partir do SIESTA e do DFTB+ são finalmente dispostos a seguir. Discussão das descobertas e conclusão seguem na última sessão.

### 3.2.1 Resultados via SIESTA

Observa-se nos resultados obtidos através do SIESTA, dispostos na tabela 3.2, que cada adição de defeito Stone-Wales diminui o módulos de Young do nanotubo, independente da amostragem na zona de Brillouin. Observa-se também que com mais pontos as diferenças entre os módulos de cada caso aumentaram ligeiramente: com 32 pontos em relação ao tubo perfeito o tubo com um defeito foi de aproximadamente 3,1%, e do perfeito para o tubo com dois defeitos aproximadamente 7,5%; com 16 pontos o que acontece; enquanto as mesmas diferenças apenas no ponto gama foram de aproximadamente 1,4% e 4,5%, respectivamente. Como se pode ver, os cálculos nas diferentes amostragens trazem características conformes no sentido de que um defeito diminui o módulo de Young e dois defeitos diminuem ainda

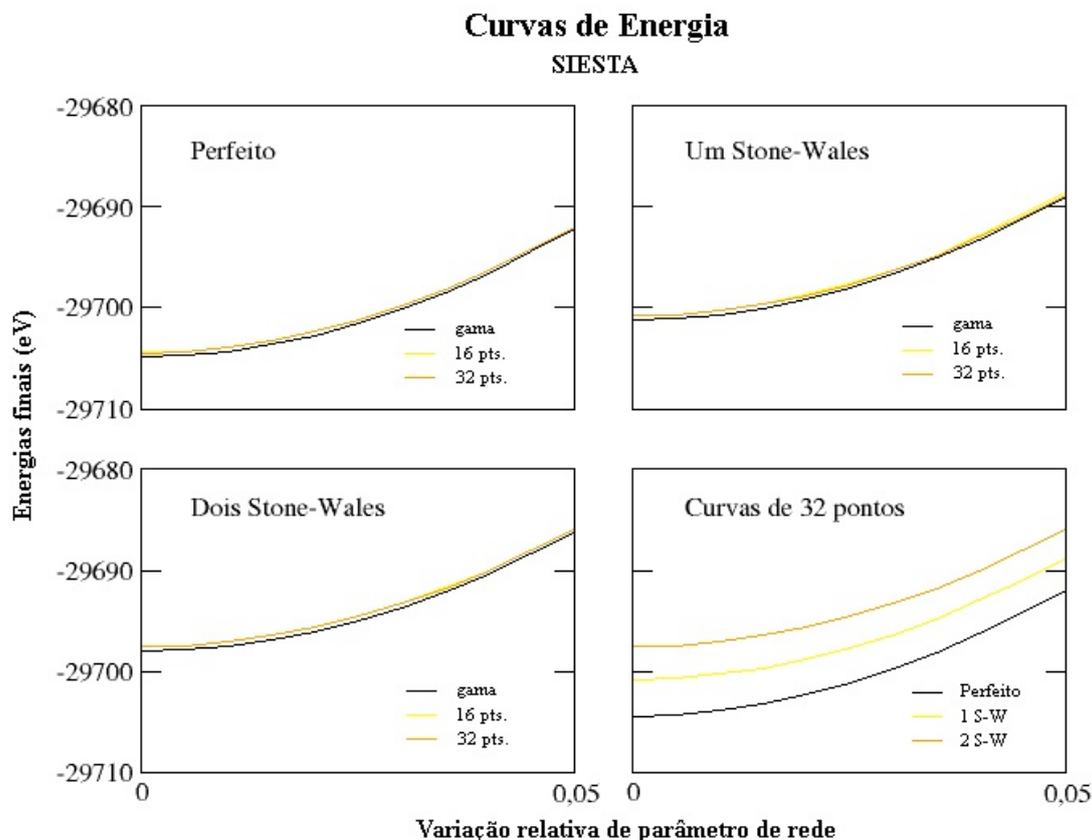
mais, com o caso de maior número de pontos resultando em diferenças de valores um pouco mais significativas.

Tabela 3.2: Módulos de Young aproximados, em  $GPa$ , para diferentes amostragens de pontos  $k$  através do código SIESTA

| Caso de $CNT$ | Gama | 16 pts. | 32 pts. |
|---------------|------|---------|---------|
| Perfeito      | 873  | 874     | 869     |
| Um “S-W”      | 859  | 840     | 842     |
| Dois “S-W”    | 833  | 829     | 813     |

Por outro lado, todos os resultados para os módulos de Young ficaram dentro de uma faixa de  $60GPa$ , o que corresponde à menos de 8% do menor módulo calculado que foi aproximadamente  $813GPa$  para o nanotubo de dois defeitos em 32 pontos. No entanto este valor e as diferenças apresentadas no parágrafo anterior dificilmente justificam a utilização de amostragens de mais pontos para avaliação de  $CNTs$  com o SIESTA.

As curvas de energia do processo de simulação são mostradas na figura 3.1, evidenciando a pouca diferença de característica entre as diferentes amostragem testadas.



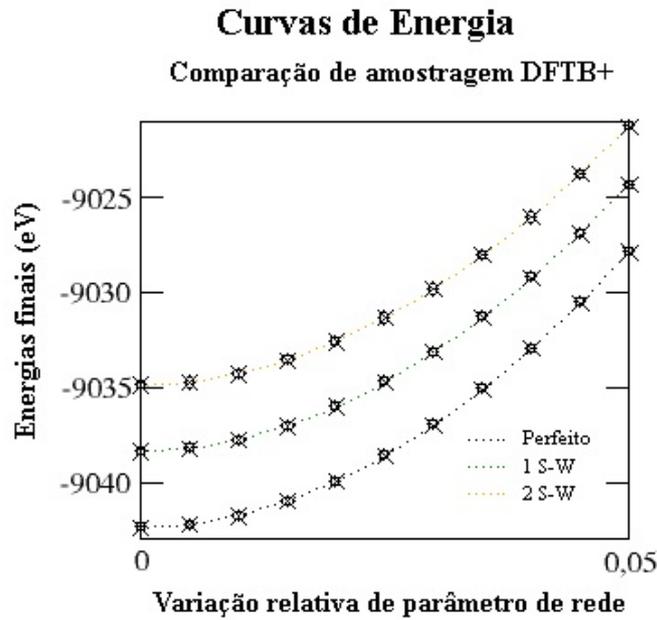
**Figura 3.1:** Curvas de energia pelo programa SIESTA

### 3.2.2 Resultados via DFTB+

Os resultados obtidos através do DFTB+, dispostos na tabela 3.3, trazem alguns novos casos de estudo. Como breve prévia da avaliação de custo computacional, tais novos resultados não são praticáveis no SIESTA na configuração utilizada para os resultados apresentados no tópico anterior.

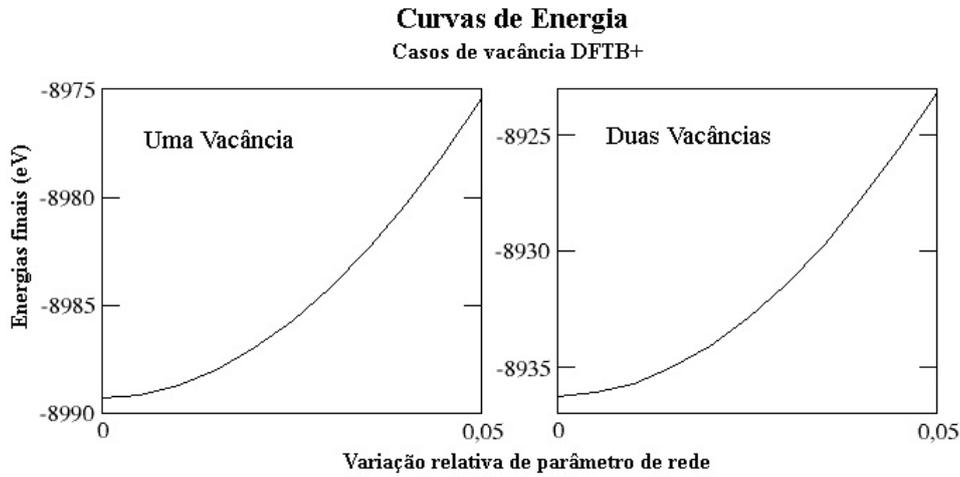
A quantidade de pontos de amostragem para os casos de nanotubos perfeito e com defeitos Stone-Wales foi escolhida de modo a favorecer a comparação entre os programas. Para os demais, a semelhança de resultados entre as amostragens de 16 e 32 destes três primeiros casos motivaram a escolha da amostragem de 16 pontos (ver figura 3.2). Como espera-se que mais pontos resultem em maior precisão, e levando em conta o razoável custo computacional das simulações com 16 pontos (que ainda será apresentado), amostragens de menos ou mais pontos no programa DFTB+ não

fazem sentido para este caso, ou casos semelhantes.



**Figura 3.2:** Curvas de energia pelo programa DFTB+: os pontos do gráfico marcados pelos círculos são as energias obtidas pelas simulações de 16 pontos, os "X" indicam as energias com 32 pontos, e a linha tracejada acompanha estes últimos. A diferença dos resultados de energias aqui é ainda menor que no SIESTA, tal como a diferença dos módulos de Young.

Uma importante informação observada é que a amostragem do ponto gama apenas não é adequada para reproduzir o comportamento esperado com a adição de defeitos Stone-Wales verificado tanto no SIESTA como nas simulações com mais pontos. Portanto devem ser utilizadas apenas amostragens de mais pontos, sendo 16 uma ótima escolha.



**Figura 3.3:** Curvas de energia das simulações com uma e duas vacâncias por célula. A primeira central, e a segunda com defeitos à meia distância entre o centro e a extremidade da célula.

Tabela 3.3: Módulos de Young aproximados, em  $GPa$ , para diferentes amostragens de pontos  $k$  através do código DFTB+

| Caso de $CNT$  | Gama | 16 pts. | 32 pts. |
|----------------|------|---------|---------|
| Perfeito       | 903  | 1022    | 1022    |
| Um “S-W”       | 924  | 982     | 982     |
| Dois “S-W”     | 927  | 943     | 942     |
| Uma vacância   | 910  | 979     | -       |
| Duas vacâncias | 890  | 930     | -       |
| Parede dupla   | 771  | 803     | -       |

### 3.3 Custo computacional

As tabelas 3.4 e 3.5 apresentam o tempo gasto para algumas simulações realizadas nos programas SIESTA e DFTB+, respectivamente. Os campos das tabelas

mostram, em horas, os tempos para a simulação inicial de otimização e os tempos médios para as subseqüentes simulações de incremento na constante de rede.

Observa-se que no programa SIESTA as simulações de incremento escalam por um fator semelhante a quantidade de pontos de amostragem. Por exemplo, a média do tempo de execução destas simulações para o *CNT* perfeito é aproximadamente 13 vezes maior com 16 pontos que com o ponto gama apenas, e para o *CNT* de dois defeitos “S-W” é duas vezes maior com 32 pontos em relação a 16.

As simulações de otimização inicial tem impacto menor no custo computacional total para o cálculo do módulo de Young realizado aqui. Isso acontece porque apenas uma simulação deste tipo é necessária para cada caso contra dez simulações de incremento. Um padrão estranho ocorre no escalamento das simulações deste tipo para o caso da presença de dois defeitos “S-W”. No entanto, ele se da porque para a simulação com 32 pontos foi utilizado de início o nanotubo já otimizado pela simulação com amostragem em gama, ao contrário do caso com 16 pontos, marcado por “\*”, que partiu da mesma geometria inicial que esta última.

Tabela 3.4: Tempos de simulação apróximados para alguns casos de estudo no programa SIESTA, em horas

| Tipo de simulação           | Caso de <i>CNT</i> | Amostragem | Tempo (h) |
|-----------------------------|--------------------|------------|-----------|
| Otimizações<br>Iniciais     | Perfeito           | Gama       | 9,5       |
|                             |                    | 16 pts.    | 23        |
|                             | Dois “S-W”         | Gama       | 36        |
|                             |                    | 16 pts.    | 290*      |
| Simulações de<br>Incremento | Perfeito           | 32 pts.    | 114       |
|                             |                    | Gama       | 4,5       |
|                             | Dois “S-W”         | 16 pts.    | 60        |
|                             |                    | Gama       | 5,5       |
|                             |                    | 16 pts.    | 72        |
|                             | 32 pts.            | 145        |           |

O escalamento apresentado pelo DFTB+ com a adição de pontos de amostragem é consideravelmente menor para todos os casos. Nas simulações de otimização inicial e de incremento para o caso de dois defeitos “S-W” dobrando-se os pontos de amostragem de 16 para 32 os aumentos de tempo de computação são de aproximadamente apenas 30 e 40 por cento respectivamente. Nas simulações das outras estruturas apresentadas na tabela 3.5 o escalamento é um pouco maior, o que é natural, uma vez que a amostragem aumenta de um para 16 pontos.

É interessante notar o custo computacional das simulações do caso de parede dupla. Mesmo se tratando de uma estrutura simulada com 544 átomos, contra 192 átomos das simulações dos *CNT*s perfeitos e com deformações Stone-Wales, os seus tempos de execução foram extremamente razoáveis e praticáveis. O tempo necessário para o processo completo de obtenção de dados para o cálculo do módulo de Young foi de aproximadamente 262 horas, ou 11 dias.

Tabela 3.5: Tempos de simulação aproximados para alguns casos de estudo no programa DFTB+, em horas

| Tipo de simulação           | Caso de <i>CNT</i> | Amostragem | Tempo (h) |
|-----------------------------|--------------------|------------|-----------|
| Otimizações<br>Iniciais     | Dois “S-W”         | 16 pts.    | 15,5      |
|                             |                    | 32 pts.    | 20,0      |
|                             | Duas vacâncias     | Gama       | 2,3       |
|                             |                    | 16 pts.    | 3,3       |
|                             | Parede dupla       | Gama       | 14,3      |
|                             |                    | 16 pts.    | 48,0      |
| Simulações de<br>Incremento | Dois “S-W”         | 16 pts.    | 2,5       |
|                             |                    | 32 pts.    | 3,5       |
|                             | Duas vacâncias     | Gama       | 0,2       |
|                             |                    | 16 pts.    | 2,3       |
|                             | Parede dupla       | Gama       | 3,0       |
|                             |                    | 16 pts.    | 20,0      |

A comparação entre o desempenho dos programas na obtenção de resultados pode ser feita pela observação dos tempos de simulação para o nanotubo com dois defeitos Stone-Wales.

Tabela 3.6: Tempos de simulação aproximados para alguns casos de estudo no programa SIESTA, em horas

| Caso de <i>CNT</i>       | Programa | Amostragem | Tempo (d) |
|--------------------------|----------|------------|-----------|
| Dois “S-W”<br>(Completa) | DFTB+    | 16 pts.    | 2         |
|                          |          | 32 pts.    | 3         |
|                          | SIESTA   | Gama       | 4         |
|                          |          | 16 pts.    | 35        |
|                          |          | 32 pts.    | 65        |

A tabela 3.6 evidencia a diferença mostrando o tempo completo de computação, aproximado em dias, para obtenção de todas as informações necessárias, ao método utilizado neste trabalho, ao cálculo do módulo de Young pelo DFTB+ e pelo SIESTA.

Os computadores utilizados para executar todas as simulações são dotados de 2 processadores Intel Xeon E5410, cada um com 4 núcleos operando à 2,33 *GHz*, e 16 *GigaBytes* de memória volátil. Ambos os códigos são paralelizados, e utilizam ao máximo os 8 núcleos disponíveis a maior parte do tempo.

### 3.4 Conclusão

Em primeiro lugar é importante destacar a concordância dos resultados obtidos. Ambos os programas apontam o mesmo aspecto de diminuição do módulo de Young para adição de defeitos Stone-Wales, o que é compatível com o que se espera [20]. Apenas o caso de amostragem gama no DFTB+ foge a esta característica, indicando que mais pontos são necessários para estudar corretamente este tipo de estrutura. Por esta razão a comparação dos outros resultados obtidos por este programa com a referida amostragem perde importância.

Quanto ao programa SIESTA, o tempo de computação necessário a um processo de simulação completo<sup>1</sup> de *CNTs* com dois defeitos Stone-Wales aumenta de 4 dias na amostragem de um ponto para 35 dias na amostragem de 16 pontos, dobrando para 65 dias na amostragem de 32. Levando em conta o custo computacional adicional ao realizar esta e outras simulações com amostragem de 32 pontos neste programa, e a pequena diferença nos resultados obtidos, conclui-se que tal quantidade é improdutiva caso se queira verificar o crescimento ou decréscimo dos módulos de Young com a introdução de defeitos, da mesma forma o é a amostragem de 16 pontos. Amostragens de mais pontos dificilmente se justificam pelos resultados que foram obtidos neste trabalho.

As simulações realizadas pelo programa DFTB+ proporcionam também uma confiável caracterização de resultados. O módulo de Young do nanotubo perfeito teve ótima concordância com o valor aceito pela literatura, do qual espera-se aproximadamente 1 *TPa*. O nanotubo com um defeito de vacância apresentou módulo de Young semelhante ao nanotubo com um defeito Stone-Wales, e portanto maior que o caso com dois defeitos deste último tipo. O caso com dois defeitos de vacância apresentou o menor módulo de Young do grupo de parede simples, 9% menor que o nanotubo perfeito e 5% menor que a vacância única. Essa diminuição do módulo com a presença de vacâncias é compatível com a literatura [21], assim como o é pela ocorrência de deformações Stone-Wales [22]. O resultado para o nanotubo de parede dupla é também muito razoável, uma vez que está dentro da margem de alguns resultados anteriores de medida direta [23], e concorda muito proximamente com outros [24]. A diferença praticamente inexistente dos resultados obtidos para os primeiros casos tratados, de *CNTs* perfeito e com um e dois defeitos Stone-Wales, entre as amostragens de 16 e 32 pontos motivou a realização das demais simulações com apenas 16 pontos.

Por fim observa-se que o programa DFTB+ se mostra a melhor opção para realizar este tipo de estudo. Através dele é possível obter resultados de qualidade muito mais rapidamente, exceto no caso de amostragem apenas no ponto gama como já mencionado. A tabela 3.6 deixa claro a diferença entre os programas: até mesmo a simulação mais simples para o caso de dois defeitos Stone-Wales, usada como exemplo, com o SIESTA custa um dia a mais que a simulação mais complexa

---

<sup>1</sup>No caso, processo de simulação completo refere-se à simulação inicial de otimização acrescida das 10 simulações de incremento na constante de rede.

com amostragem de 32 pontos no DFTB+, a qual no SIESTA precisa de aproximadamente 65 dias de computação, como já dito anteriormente. Em todos os casos o custo computacional sempre é muito mais favorável ao DFTB+. Além disso, por conta dessa vantagem, foi possível calcular o módulo de Young para nanotubos com um e dois defeitos de vacância, e para um nanotubo de parede dupla, ambos problemas de maior complexidade: o primeiro pela menor simetria e o segundo pela maior quantidade de átomos.

# Apêndice A

## O espaço recíproco e a primeira zona de Brillouin

O espaço recíproco ou espaço de momentum<sup>1</sup>, conhecido ainda por espaço  $k$ , é o espaço no qual a transformação de Fourier da função de onda espacial da rede original é representada. A primeira grande vantagem da utilização dessa formulação deriva do princípio da incerteza. A função de onda dos elétrons de valência no sólido se espalha por toda a rede, sendo assim, suas posições são altamente deslocalizadas. Decorre diretamente então que seus momentum serão bem definidos, tornando valiosa a transformação para tal espaço.

Considerando um conjunto de pontos  $\mathbf{R}$ , sendo cada  $\mathbf{R}$  o vetor que define um ponto da rede de Bravais, e uma onda plana definida por:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + i \operatorname{sen}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}). \quad (\text{A.1})$$

Se esta onda plana tiver a mesma periodicidade da rede de Bravais então ela satisfará a relação:

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}+\mathbf{R})} &= e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \\ e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} &= e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \\ e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} &= 1. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

A rede recíproca é definida analiticamente como o conjunto de todos os vetores  $\mathbf{K}$  que satisfazem a relação (A.2) para qualquer ponto  $\mathbf{R}$  da rede.

---

<sup>1</sup>[25] e [13] são ótimos livros de física do estado sólido.

A primeira zona de Brillouin, ou zona de Brillouin como é comumente chamada, é a célula primitiva de uma rede recíproca. Ela é análoga à célula de Wigner-Seitz da rede de Bravais. A sua importância deriva do fato de que nela está contida, em uma região limitada de espaço, informação suficiente sobre a rede direta<sup>2</sup> para que sejam completamente caracterizadas as soluções das funções de onda da descrição de Bloch para o meio periódico.

O potencial  $U(\mathbf{r})$  associado a uma rede de Bravais tem a periodicidade  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{R}$  é um vetor de ponto da tal rede. O teorema de Bloch garante que os autoestados da equação de Schrödinger (de um corpo) para o elétron independente<sup>3</sup> na rede de Bravais podem ser escritos na forma de uma onda plana vezes uma função  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  que reflete a periodicidade desta rede:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.3})$$

na qual

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})$$

para qualquer  $\mathbf{R}$  que represente a rede. O subíndice  $n$  inserido é o índice de banda, e ele aparece porque cada  $\mathbf{k}$  se associa a diversos autoestados independentes.

Usando as equações (A.3) e (A.4) verifica-se que:

$$\begin{aligned} \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Esta é uma forma alternativa do teorema de Bloch. Nela os autoestados do Hamiltoniano do elétron podem ser escolhidos através da condição:

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi(\mathbf{r}). \quad (\text{A.6})$$

Segue que os autovalores correspondentes à função de onda de Bloch (A.3) são também periódicos com a periodicidade da rede  $\mathbf{R}$  para qualquer  $\mathbf{r}$ :

<sup>2</sup>A rede original do sólido é também chamada de rede direta.

<sup>3</sup>A aproximação do elétron independente é aquela na qual o elétron está submetido ao potencial da rede mas não interage com outros elétrons.

$$E_n(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (\text{A.7})$$

Todos os valores distintos de  $E_n(\mathbf{r})$  ocorrem para valores de  $\mathbf{r}$  dentro da primeira zona de Brillouin.

# Apêndice B

## O método do Gradiente conjugado

O método do Gradiente Conjugado [26] é um algoritmo utilizado para solucionar determinados sistemas de equações lineares, especificamente aqueles cuja matriz seja simétrica e “definida positiva”.

Uma matriz  $\mathbf{A}$  é simétrica quando possui o mesmo número de linhas e colunas  $n \times n$ . Caso a matriz  $\mathbf{A}$  seja real ela será definida positiva se  $\mathbf{v}^T \mathbf{A} \mathbf{v}$  for positivo para qualquer vetor coluna  $\mathbf{v}$  com  $n$  elementos reais. Na forma mais geral: caso  $\mathbf{A}$  seja complexa, ela será definida positiva se  $\mathbf{v}^* \mathbf{A} \mathbf{v}$  for real e positivo para qualquer vetor coluna  $\mathbf{v}$  complexo, sendo  $\mathbf{v}^*$  seu conjugado transposto. Cumprida tal propriedade segue que  $\mathbf{A}$  é também Hermitiana, mostrando que o método é capaz de lidar com observáveis em forma matricial. Na explicação que segue será utilizado o caso mais simples no espaço real, sendo análoga a generalização.

### B.1 O método direto

Diz-se que dois vetores  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{u}$  são conjugados com respeito a uma matriz positiva definida  $\mathbf{A}$  se  $\mathbf{u}^T \mathbf{A} \mathbf{v} = 0$ , ou seja, os dois vetores são conjugados quando são ortogonais no produto interno definido por  $\mathbf{u}^T \mathbf{A} \mathbf{v}$ .

Suponha que queiramos resolver o sistema

$$\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{b} \tag{B.1}$$

para o vetor  $\mathbf{x}$ , onde  $\mathbf{b}$  é um vetor real conhecido. Denotemos então a solução única  $\mathbf{s}$  para  $\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{b}$ , ou seja:

$$\mathbf{b} = \mathbf{A}\mathbf{s}. \quad (\text{B.2})$$

Supomos agora que  $\{\mathbf{p}_k\}$  é uma sequência de  $n$  vetores conjugados, formando então uma base para  $\mathbf{R}^n$ . Podemos então expandir  $\mathbf{s}$  nesta base:

$$\mathbf{s} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{p}_i, \quad (\text{B.3})$$

e reescrever (B.2) com (B.3)

$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{A}\mathbf{p}_i. \quad (\text{B.4})$$

Os coeficientes  $\alpha_k$  são então dados da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_k^T \mathbf{b} &= \mathbf{p}_k^T \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{A}\mathbf{p}_i = \alpha_k \mathbf{p}_k^T \mathbf{A}\mathbf{p}_k \\ \alpha_k &= \frac{\mathbf{p}_k^T \mathbf{b}}{\mathbf{p}_k^T \mathbf{A}\mathbf{p}_k}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Sumarizando o que foi apresentado, o método para resolver (B.1) consiste em descobrir uma sequência de  $n$  vetores conjugados, expandir a solução na base formada por essa sequência, e determinar os coeficientes da expansão com a relação (B.5).

## B.2 O método iterativo

Com uma escolha razoável de vetores conjugados  $\mathbf{p}_k$  (no caso direções conjugadas) é possível obter uma solução aproximada à  $\mathbf{s}$  para  $\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b}$ . Procede-se então a um método iterativo para determinar tais vetores quando a sequência  $\{\mathbf{p}_k\}$  for grande demais para o método direto, o que geralmente é o caso.

Denotemos o palpite inicial para esta solução como  $\mathbf{x}_0$ . A partir de  $\mathbf{x}_0$  procura-se a solução e para cada iteração será necessária uma métrica para definir se estamos nos aproximando desta solução, mesmo sendo ela desconhecida. O resíduo da primeira tentativa de solução é dado pela (B.6), o qual será utilizado como primeiro termo da expansão.

$$\mathbf{r}_0 = \mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{x}_0 = \mathbf{p}_1 \quad (\text{B.6})$$

O resíduo no  $k$ -ésimo passo iterativo é dado por:

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{x}_k. \quad (\text{B.7})$$

A condição para encontrar novas direções conjugadas exige ortogonalidade, logo o algoritmo de iteração tem semelhança com o processo de ortonormalização de Gram-Schmidt:

$$\mathbf{p}_{k+1} = \mathbf{r}_k - \sum_{i \leq k} \frac{\mathbf{p}_i^T \mathbf{A}\mathbf{r}_k}{\mathbf{p}_i^T \mathbf{A}\mathbf{p}_i} \mathbf{p}_i. \quad (\text{B.8})$$

Seguindo esta direção a solução otimizada é dada por:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_{k+1} \mathbf{p}_{k+1} \quad (\text{B.9})$$

com  $\alpha_{k+1}$ , explorando a ortogonalidade entre  $\mathbf{p}_{k+1}$  e  $\mathbf{x}_k$ ,

$$\alpha_{k+1} = \frac{\mathbf{p}_{k+1}^T \mathbf{b}}{\mathbf{p}_{k+1}^T \mathbf{A}\mathbf{p}_{k+1}} = \frac{\mathbf{p}_{k+1}^T (\mathbf{r}_k + \mathbf{A}\mathbf{x}_k)}{\mathbf{p}_{k+1}^T \mathbf{A}\mathbf{p}_{k+1}} = \frac{\mathbf{p}_{k+1}^T \mathbf{r}_k}{\mathbf{p}_{k+1}^T \mathbf{A}\mathbf{p}_{k+1}}. \quad (\text{B.10})$$

# Apêndice C

## Utilizando o programa SIESTA

Neste apêndice explica-se a utilização básica do programa SIESTA em sua versão 2.1, sob a licença acadêmica para indivíduos e grupos de pesquisa. A descrição geral do programa já foi tratada anteriormente. A seguir expõe-se como exemplo a configuração de um arquivo de entrada no padrão próprio “.fdf” utilizado nas simulações realizadas:

```
# Especificação do Sistema
SystemName          Tubo(6,6,8)
SystemLabel         tubo668z
NumberOfSpecies     1
NumberOfAtoms       192

# Tipo de solução
SolutionMethod      diagon
WriteMullikenPop    0

# Define as espécies químicas simuladas e os potenciais
# a serem usados para elas
%block ChemicalSpeciesLabel
1 6 C.gga
%endblock ChemicalSpeciesLabel

# Parâmetro de rede
LatticeConstant     19.866854 Ang
```

```
# Vetores da rede cristalina
%block LatticeVectors
  1.97794  0.00007  0.00003
  0.00007  1.97807  0.00005
  0.00003  0.00005  1.00000
%endblock LatticeVectors

# Definição do conjunto de bases
PAO.EnergyShift 250 meV
PAO.SplitNorm 0.15
PAO.BasisSize DZP

# Espaçamento no espaço real
MeshCutoff 250.0 Ry

# Critérios de convergência do SCF
MaxSCFIterations 50
DM.MixingWeight 0.4
DM.NumberPulay 2

# Funcional da densidade (Note que Xc.authors and XC.functional
# são ambos necessários e devem ser consistentes)
XC.functional GGA
XC.authors PBE

# Tipo de otimização
MD.TypeOfRun CG
MD.NumCGsteps 300
MD.MaxForceTol 0.04 eV/Ang
MD.VariableCell .true.

# Definição da amostragem de pontos k
%block kgrid_Monkhorst_Pack
```

```

1 0 0 0.
0 1 0 0.
0 0 32 0.
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack

BlockSize                8
Diag.ParallelOverK       T
ProcessorGridX            2
ProcessorGridY            2
ProcessorGridZ            2

# Bloco de coordenadas atômicas: x|y|z|espécie|potencial|índice
AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
  4.13950554  -0.00069168  -9.29305938  1  C.gga  1
  3.89090046   1.41375381  -9.29273165  1  C.gga  2
  3.58419056   2.06839500  -8.05128295  1  C.gga  3
  2.66172665   3.16803557  -8.05103536  1  C.gga  4
  [...]
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

Como requisito para executar uma simulação é necessário ainda um arquivo com o pseudopotencial inicial, previamente criado, no formato “.psf”. Finalmente, para rodar o programa em sua instalação “*default*”, uma vez com o terminal na pasta onde se encontram o arquivo de entrada e o arquivo “.psf” correspondente ao sistema, executa-se o comando:

```
nohup /usr/cluster/bin/siesta-2.0.1-mkl-openmp < in.fdf >& saida.out
```

onde em lugar de “in.fdf” deve-se substituir o nome do arquivo de entrada, e em “saida.out” o nome escolhido para o arquivo de saída.

# Apêndice D

## Utilizando o programa DFTB+

Este apêndice dedica-se à explicar a utilização básica do programa DFTB+, em sua versão 1.2.1, sob licença acadêmica, educacional e para pesquisa não lucrativa. A descrição geral já foi abordada ao longo do trabalho, bem como as referências associadas. A seguir expõe-se como exemplo a configuração de um arquivo de entrada no padrão próprio “.hsd” utilizado nas simulações efetuadas:

```
# Especificação do sistema
Geometry = {
  TypeNames = {"C"}
  # Bloco de coordenadas atômicas: espécie|x|y|z
  TypesAndCoordinates [Angstrom] = {
    1      4.13950554    -0.00069168    -9.29305938
    1      3.89090046     1.41375381    -9.29273165
    1      3.58419056     2.06839500    -8.05128295
    1      2.66172665     3.16803557    -8.05103536
  }
  # Definição da rede
  Periodic = Yes
  LatticeVectors [Angstrom] = {
    40.742252    0.000000    0.000000
    0.000000    40.741603    0.000000
    0.000000    0.000000    19.862076
  }
  # Tipo de otimização, critério de convergência e de parada
```

```
}
Driver = {
  ConjugateGradient{
    MovedAtoms = 1:-1
    AppendGeometries = Yes
    LatticeOpt= Yes
    MaxForceComponent = 1.0E-05
    MaxSteps = 100000
  }
}
# Definição do Hamiltoniano
Hamiltonian = DFTB {
  SCC = Yes
  MaxAngularMomentum = {
    C = "p"
  }
  Charge = 0.0000000000000000E+000
  SpinPolarisation = {}
  Eigensolver = Standard {}
  Filling = Fermi {
    Temperature [Kelvin] = 100.000000000000
  }
}
# Definição de arquivos de parâmetros
SlaterKosterFiles = Type2FileNames {
  Separator = "-"
  Suffix = ".skf"
}
# Definição da amostragem de pontos k
KPointsAndWeights = SupercellFolding {
  1 0 0
  0 1 0
  0 0 1
  0.5 0.5 0.5
}
```

```
}  
# Opções de parseamento  
ParserOptions = {  
  ParserVersion = 4  
}
```

Como requisito para executar o programa é necessário ainda um arquivo com os parâmetros, chamados arquivos Slater-Koster, compatíveis com o sistema a ser simulado. Neste trabalho foi utilizado o conjunto de arquivos *mio*<sup>1</sup>, sob a mesma licença do programa. Finalmente, em configuração “*default*”, para rodar o programa navega-se até a pasta onde se encontra o arquivo de entrada, e executa-se o comando:

```
nohup [...] /prg_dftb/_obj_x86_64-linux-ifort/dftb+ >& saida.out &
```

onde em lugar de “[...]” entra o endereço da pasta raiz do programa, e em “*saida.out*” escolhe-se o nome para o arquivo de saída que conterà as informações que seriam mostradas no terminal ao longo da simulação.

---

<sup>1</sup>Disponível em <http://www.dftb.org/>.

# Referências Bibliográficas

- [1] H. W. Kroto et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 1985.
- [2] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 1991.
- [3] Hong Seunghunand and Myung S. Nanotube electronics: A flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnology* 2 (4), 2007.
- [4] J. Haruyama et al. Superconductivity in entirely end-bonded multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Letters* 96, 2006.
- [5] Steve Price. Audacious and outrageous: Space elevators. *Nasa Science News*, 2000.
- [6] Henk W. Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science* 293, 2001.
- [7] Ali Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai. Ballistic carbon nanotube transistors. *Nature* 424, 2003.
- [8] New Jersey Institute of Technology. New flexible plastic solar panels are inexpensive and easy to make. *ScienceDaily*, 2007.
- [9] C. D. Pegden, R. E. Shannon, and R. P. Sadowski. *Introduction to Simulation Using SIMAN*. McGraw-Hill, 1990.
- [10] Klaus Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, 2006.
- [11] M. Levy. Electron densities in search of hamiltonians. *Phys. Rev. A* 26, 1982.
- [12] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* 140, 1965.

- [13] R. M. Martin. *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B No. 33*, 1986.
- [15] D. Porezag, Th. Frauenheim, and e Th. Köhler. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Phys. Rev. B 51, No. 19*, 1995.
- [16] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillonin-zone integrations. *Phys. Rev. B 13, no 12*, 1976.
- [17] Pablo Ordejón et al. Large scale dft calculations with siesta. *RIKEN Review No. 29*, 2000.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Letters Vol. 77 No. 18*, 1996.
- [19] B. Aradi, B. Hourahine, , and Th. Frauenheim. Dftb+, a sparse matrix-based implementation. *J. Phys. Chem. A, 111(26)*, 2007.
- [20] J.R. Xiao J., Staniszewski, and J.W. Gillespie Jr. Tensile behavior of graphene sheet and carbon nanotubes with multiple s-w defects. *Materials Science and Engineering A Vol. 527 Issue 3*, 2010.
- [21] Yeau-Ren Jeng, Ping-Chi Tsai, and Te-Hua Fang. Effects of temperature and vacancy defects on tensile deformation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids 65*, 2004.
- [22] Richard W. Haskins et al. Tight binding molecular dynamics study of the role of defects on carbon nanotube moduli and failure. *J. Chem. Phys. 127*, 2007.
- [23] Min-Feng Yu et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science 287 637*, 2000.
- [24] B.G Demczyk et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A Vol. 334 Issues 1-2*, 2002.

- [25] D. N. Mermin and N. W. Ashcroft. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
  
- [26] Magnus R. Hestenes and Eduard Stiefel. Methods of conjugate gradients for solving. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol. 49 No. 6*, 1952.