Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Método de Monte Carlo utilizando cálculos de energia total *ab initio*

Luana Sucupira Pedroza

Dissertação apresentada ao Ins-
tituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva

Comissão Examinadora:

Prof. Antônio José Roque da Silva (IF/USP)

Prof.^a Maria Cristina dos Santos (IF/USP)

Prof. Rodrigo B. Capaz (IF/UFRJ)

Financiado pela FAPESP

São Paulo

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Pedroza, Luana Sucupira

Método de Monte Carlo utilizando cálculos
de energia total ab initio. São Paulo, 2006.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física da Matéria Condensada;
2. Física Teórica;
3. Simulação (Estatística);

USP/IF/SBI-056/2006

*Aos meus pais
e irmãos*

*“Quem nunca cometeu um erro
nunca tentou nada de novo”*

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao professor Antônio José Roque da Silva por todo o seu ensinamento, paciência, orientação dedicada e pela amizade nesse período de mestrado. À sua maneira, ele soube me incentivar, animar e agüentar meus pessimismos! Suas críticas e questionamentos foram fundamentais para que eu desenvolvesse um bom trabalho e para minha formação como pesquisadora.

Ao prof. Adalberto Fazzio pelas boas discussões e por todo o apoio concedido. Ao prof. Klaus Capelle pelos ensinamentos de DFT. Aos meus professores da graduação na UnB pela minha formação.

Às pessoas mais importantes da minha vida: meus pais e irmãos. Por todo carinho, amor, compreensão, apoio e dedicação que sempre me deram. Se consegui finalizar mais essa etapa importante, com certeza, devo muito a eles. Os ensinamentos de Física e de como fazer pesquisa transmitidos pelo meu pai foram muito valiosos e fundamentais em todas as minhas decisões.

Aos amigos do DFMT e do grupo SAMPA pelo companheirismo, discussões, cafés e diversões. Agradeço especialmente ao Herbert, Rafael e Jeverson que além de dividirem a sala comigo tiveram que agüentar meu mau-humor matinal (às veze diurno!) e muito contribuíram para minha formação, tanto científica quanto pessoal. Ao Edwin, Ferenc, Moisés e Rodrigo que sempre me ajudaram com os aspectos técnicos.

À Gisela e Ivana pela amizade e bons momentos juntas. À todos os amigos de Brasília, em especial à Talita, ao Nelson, Willian e Stella que sempre estiveram ao meu

lado, me apoiando e incentivando.

À minha família paulistana que me acolheu da melhor forma possível. Às primas “Sucupiradas” (Lu, Maria Odette, Caru, Nanda e Mari) pela amizade e pelos bons momentos que passamos juntas. Aos tios e tia físicos pelas discussões científicas, até mesmo nas reuniões familiares!

À Fapesp pelo apoio financeiro e ao LCCA (USP) e CENAPAD pelo apoio computacional.

Resumo

Simulações computacionais são ferramentas essenciais para o estudo de sistemas físicos à temperatura finita. Geralmente, as técnicas utilizadas são: método de Monte Carlo (MC) e de Dinâmica Molecular (DM); tradicionalmente potenciais empíricos são empregados. Entretanto, esses potenciais são ajustados para uma dada configuração e não há nenhuma garantia de que eles também serão acurados para outras situações. Assim, existe um grande interesse em combinar as técnicas de simulação com métodos que descrevam a estrutura eletrônica com grande precisão, os chamados métodos de primeiros princípios. Nesse trabalho, implementamos um programa de MC no qual a energia total das configurações é obtida via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Como aplicação de nossa metodologia estudamos inicialmente um aglomerado de Silício (Si_5). Nessas simulações, investigamos as propriedades estruturais dos aglomerados em função da temperatura e estimamos a faixa de temperatura de transição de fase. Além disso, propomos uma nova abordagem para simulações de água, em que combinamos o MC *ab initio* com otimizações intramoleculares de geometria. Para exemplificar a metodologia, mostraremos os resultados das simulações para o dímero de água, um sistema protótipo em que aparecem os dois tipos de ligações: intra e intermoleculares.

Abstract

Computer simulations are essential tools to the research of physical systems at finite temperatures. Monte Carlo (MC) and Molecular Dynamics (MD) methods are the major techniques used for this purpose, and empirical potentials are traditionally employed in these simulations. These potentials, however, are built to describe with precision the system near some region of its configuration space, thus there is no guarantee that they will provide reliable results in other instances. Therefore, there is a great interest in the combination of MC and MD simulations with methods that describe the electronic structure with high precision (*ab initio* methods). In this work we have developed a MC program where the total configurational energies are obtained via Density Functional Theory (DFT). As an initial application of our methodology we have studied a silicon cluster (Si_5). In these simulations we have investigated the structural properties of these cluster at different temperatures and estimated the melting temperature. Furthermore, we also propose a new formulation for water simulations, where we combine the *ab initio* MC with intramolecular geometry optimizations. As an illustration of our methodology, we show the results for the water dimer simulations. This system is a prototype of the hydrogen bond where we already have both intra and intermolecular bonds.

Sumário

1	Introdução	1
2	Cálculos de Estrutura Eletrônica	5
2.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	7
2.1.1	Equações de Kohn-Sham	10
2.1.2	Aproximações para o funcional de troca e correlação E_{xc}	14
2.2	Pseudopotencial	25
3	Simulação Computacional	31
3.1	Monte Carlo	34
3.1.1	Implementação do método Monte Carlo	38
3.1.2	Análise dos dados	44
4	Aglomerados atômicos e moleculares	47
4.1	Análise de propriedades estruturais	50
4.2	Propriedades termodinâmicas	52
4.2.1	Estimativa de T_m na aproximação harmônica	54
4.3	Aglomerados atômicos de Silício	56

4.4	Aglomerados moleculares de água	59
5	Aplicações I: Aglomerados de Silício	63
5.1	Parâmetros dos cálculos de energia total	65
5.2	Simulações Monte Carlo: Si ₅	67
5.2.1	Tempo de correlação	79
5.2.2	Estimativa de T_m a partir das simulações MC	82
5.3	Isômeros Si ₅	86
5.4	Transição de fase	91
6	Aplicações II: Dímero de água	95
6.1	Caracterização do dímero de água	98
6.2	Simulações Monte Carlo	104
6.2.1	Monômeros rígidos	104
6.2.2	Movimentos intramoleculares	115
7	Conclusões e Perspectivas	125
A	Gráficos	129
A.1	Simulações Monte Carlo Si ₅	129
	Referências Bibliográficas	135

Capítulo 1

Introdução

As técnicas de simulação computacional são ferramentas cada vez mais essenciais para os estudos na área de física da matéria condensada. Elas podem fornecer informações sobre situações nas quais resultados analíticos são difíceis de serem obtidos, ou ainda, nas quais dados experimentais são escassos. O desenvolvimento de algoritmos mais eficientes e o rápido avanço tecnológico na área de computação têm permitido que problemas físicos mais complexos sejam abordados.

Uma área que claramente se beneficia desses desenvolvimentos é o estudo de sistemas físicos à temperatura finita (diferente do zero absoluto). Essas simulações podem ser divididas basicamente em três categorias: i) situações nas quais se deseja entender o comportamento do sistema a uma dada temperatura e/ou em função dela (por exemplo, transições de fase); ii) situações nas quais a temperatura é utilizada como uma forma de se explorar o espaço de configurações do sistema, com o objetivo de identificar o mínimo global de energia e os possíveis mínimos locais e iii) situações nas quais o objetivo é gerar configurações “características” de sistemas desordenados, como líquidos ou amorfos.

Nota-se, assim, que existem duas questões fundamentais associadas à essas simulações: a de como determinar a superfície de energia potencial (SEP) e a de como fazer uma amostragem dela (isto é, como mover os átomos). Em relação à primeira questão,

uma aproximação bastante utilizada é a de Born-Oppenheimer, que permite tratar o problema eletrônico independentemente do nuclear. Para os graus de liberdade eletrônico deve-se resolver as equações da Mecânica Quântica. No entanto, os movimentos nucleares podem, em geral, ser descritos utilizando-se a Mecânica Clássica.

As técnicas comumente usadas nas simulações mencionadas são os métodos de Monte Carlo (MC) [1–3] e Dinâmica Molecular (DM) [1], que descrevem os movimentos nucleares classicamente. Além disso, tradicionalmente, potenciais empíricos têm sido utilizados para a descrição da interação entre as partículas nessas simulações. A principal razão dessa escolha é o alto custo computacional, causado ou pelo tamanho do sistema (muitos átomos) ou pela necessidade de simulações muito longas. Geralmente, esses potenciais são funções das coordenadas intermoleculares e podem incluir termos de interação entre pares, três corpos e de ordens superiores, considerando a natureza das interações e ligações nos sistemas e sendo determinados por parâmetros. O ajuste desses parâmetros é normalmente feito a partir de dados experimentais e/ou obtidos via cálculos teóricos de primeiros princípios. Entretanto, como esses potenciais são construídos para descrever com precisão o sistema próximo a certas configurações, não há nenhuma garantia de que a descrição será igualmente boa em outras configurações muito distintas dessas.

Portanto, é de grande interesse que as técnicas de MC e DM sejam utilizadas conjuntamente com métodos que descrevam a estrutura eletrônica com precisão, como os métodos ditos de primeiros princípios (*ab initio*). Assim, a interação entre os constituintes do sistema e a dinâmica dos graus de liberdade nucleares são determinadas juntamente, consistentemente e de forma acurada à medida que a simulação evolui. Dessa maneira, a determinação do potencial faz parte da simulação, e não precisa ser feita numa etapa preliminar.

Em relação à Dinâmica Molecular *ab initio* (AIMD), estão bem estabelecidas algumas técnicas, como por exemplo a dinâmica de Car-Parrinello (CPMD) e a de

Born-Oppenheimer (BOMD). Essas já foram implementadas em diversos códigos computacionais e utilizadas nos estudos de propriedades e sistemas variados. Em situações nas quais se deseja acompanhar a evolução dinâmica do sistema, a técnica de DM é claramente justificável. Entretanto, se não há esse interesse, mas sim o objetivo de obter valores médios ou configurações finais, o método de MC passa a ser uma alternativa viável e, às vezes, até mesmo mais eficiente na amostragem da SEP. O método de MC possui como vantagens o fato de não exigir o cálculo de forças, ao contrário do método de DM, e de ser facilmente formulado para descrever situações nas quais o sistema de interesse encontra-se à temperatura (ou pressão) constante.

Dessa forma, o principal objetivo desse trabalho de mestrado foi o de implementar o método de MC em conjunto com um método de cálculo de energia total *ab initio* (AIMC), baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT [4, 5] é um dos métodos mais utilizados atualmente para a descrição da estrutura eletrônica da matéria e tem permitido que sistemas complexos, formados por algumas centenas de átomos, sejam estudados com uma precisão significativa.

Essa teoria, baseada no fato de a energia total do sistema ser um funcional da densidade eletrônica, é exata em princípio. No entanto, na prática, não se conhece a forma desse funcional e torna-se necessário fazer aproximações para ele. O termo desconhecido e que exige aproximações é denominado funcional de energia de troca e correlação, E_{xc} . A aproximação mais utilizada, e também a mais simples, é a chamada Aproximação da Densidade Local (LDA) [6]; que é capaz de prever bons resultados, mas não possui acurácia suficiente para descrever processos químicos. A utilização em larga escala da DFT pela comunidade de Química Quântica só ocorreu após o desenvolvimento das chamadas Aproximações Generalizadas com o Gradiente (GGAs) [7–10]. Atualmente, uma grande atividade tem sido dedicada aos funcionais denominados metaGGAs [11, 12]. Dessa forma, outro objetivo do nosso projeto é o de testar o comportamento de certas propriedades dos sistemas em função das aproximações para

E_{xc} .

Como aplicação inicial da nossa abordagem de combinar MC e cálculos de estrutura eletrônica *ab initio*, estudamos o comportamento estrutural e energético de aglomerados atômicos e moleculares, em função da temperatura, com diferentes funcionais para E_{xc} .

No capítulo 2 apresentamos os fundamentos e formalismos da DFT e da teoria de pseudopotencial. No capítulo 3 mostramos os fundamentos da técnica de MC, bem como uma descrição da sua implementação (código MCSAMPA). Em seguida, no capítulo 4, discutimos brevemente sobre as propriedades de aglomerados em geral, com ênfase nos estudados nesse trabalho. No capítulo 5 apresentamos os resultados das simulações MCAI no caso de aglomerado atômico de Silício (Si_5).

No capítulo 6, apresentamos os resultados das simulações para um aglomerado molecular: o dímero de água, $(\text{H}_2\text{O})_2$. Além disso, propomos uma nova abordagem para simulações de água, em que combinamos o MC *ab initio* com otimizações intramoleculares de geometria. Para exemplificar a metodologia, mostraremos os resultados das simulações para o dímero de água, um sistema protótipo em que aparecem os dois tipos de ligações: intra e intermoleculares. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões desse trabalho e as perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Cálculos de Estrutura Eletrônica

O desenvolvimento de métodos para cálculos da estrutura eletrônica de sistemas atômicos, moleculares e de fase condensada ocorre desde o início da Mecânica Quântica. Hoje existe uma grande variedade de metodologias e técnicas computacionais, com diferentes níveis de sofisticação e acurácia. Nesse capítulo apresentamos os fundamentos de uma dessas metodologias: a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Para compreender as propriedades estruturais e energéticas dos sistemas físicos deve-se resolver a equação de Schrödinger (não-relativística) considerando todos os átomos constituintes. Para uma grande variedade de problemas no entanto, podemos nos restringir à forma independente do tempo dessa equação, isto é:

$$H\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en})\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

na qual T_e é a energia cinética dos elétrons e T_n a dos núcleos; V_{ee} a energia potencial de interação entre os elétrons; V_{nn} a energia potencial de interação entre os núcleos; V_{en} a energia potencial de interação entre os elétrons e os núcleos; E a energia do sistema e Ψ a função de onda que descreve o estado quântico do sistema. Todas as grandezas que se deseje obter dentro da Mecânica Quântica são determinadas pelas soluções da equação acima, isto é, pelo conjunto de autofunções Ψ . Em particular, essas funções possuem a característica de que para um sistema de elétrons (férmions)

elas são anti-simétricas em relação à troca de duas partículas.

Apesar da equação (2.1) ser bem estabelecida, sua resolução analítica não é conhecida para sistemas de muitos corpos e, portanto, torna-se necessário fazer aproximações. Essas devem ser justificadas e seus erros e limitações conhecidos.

A primeira aproximação importante na resolução da equação (2.1) é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [13], baseada na grande diferença de massa entre os prótons e os elétrons. Devido a essa característica, podemos considerar que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e permanecem, momentaneamente, fixos, enquanto os elétrons se movimentam. O resultado dessa aproximação é a separação do problema inicial em dois: um eletrônico e outro nuclear. Desse modo, pode-se escrever a função de onda total da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}), \quad (2.2)$$

na qual $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda para os elétrons e $\Phi(\mathbf{R})$ a dos núcleos. A solução do problema eletrônico fornece informações sobre propriedades como ligações químicas e energias de ionização e a do nuclear fornece informações sobre energias rotacionais ou vibracionais de moléculas e sólidos.

Considerando a aproximação de BO, a Hamiltoniana da equação (2.1) para N elétrons, com posições $\mathbf{r}_i$ e os núcleos com posições $\mathbf{R}_I$ fixas, pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_I \frac{-Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= T + U + V + V_{nn} \\ &= H_{ele} + V_{nn}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

em unidades atômicas (ua), na qual considerou-se $T_n = 0$, dado que os núcleos são considerados fixos. Considerando as posições $\mathbf{R}_I$ para os núcleos como parâmetros para a Hamiltoniana eletrônica, a sua solução para um conjunto finito de pontos $\mathbf{R}_I$ gera parte de uma superfície de energia potencial (SEP) sob a qual os núcleos se

movem. Usando algum procedimento de interpolação obtém-se a correspondente SEP e, a partir daí, a solução da parte nuclear.

Nesse capítulo nos concentraremos apenas na resolução do problema eletrônico. Nessa área, diversas metodologias foram desenvolvidas e implementadas computacionalmente. Nas abordagens convencionais da chamada Química Quântica temos, por exemplo, o método de Hartree-Fock, o de Interação de Configurações (CI) e o de “*Coupled-cluster*” [14, 15]. Nesses, a resolução da parte eletrônica da equação (2.3) é feita por meio de aproximações para a função de onda, geralmente expandida em funções de base. Uma importante característica dessas abordagens é que suas soluções podem ser sistematicamente melhoradas em relação à solução exata, como por exemplo aumentando o número de funções de base, a ordem de perturbação, etc.

No entanto, como Ψ é uma função de $3N$ variáveis, onde N é o número de elétrons, o tempo computacional desses métodos se torna inviável para sistemas grandes. Essa dificuldade motivou o desenvolvimento de uma nova metodologia: a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A seguir mostraremos uma breve revisão sobre os fundamentos dessa teoria e de suas aplicações práticas.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Na DFT, a idéia básica é que todas as quantidades físicas de sistemas de muitos corpos podem ser consideradas como funcionais da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ao invés de considerar a função de onda total. Dessa maneira, o problema de $3N$ variáveis é reduzido a um de apenas três variáveis; conseqüentemente diminuindo o tempo computacional. Em princípio, essa teoria é capaz de fornecer as propriedades do estado fundamental exatamente, porém na prática é necessário introduzir algumas aproximações. No entanto, mesmo a mais simples delas já fornece resultados razoavelmente acurados.

Essas características da DFT a tornaram um dos métodos mais utilizados nas últimas décadas na descrição da estrutura eletrônica da matéria. Os cálculos baseados em DFT permitem tratar, realisticamente, problemas como: energia de ligação e de vibração de moléculas e sólidos; impurezas em sólidos; determinação do arranjo espacial dos átomos em uma superfície, etc. Em Química Quântica o uso de DFT tem aumentado bastante, tanto para o estudo de estruturas e energéticas quanto em áreas mais avançadas, como por exemplo na descrição de propriedades óticas de moléculas usando sua extensão dependente do tempo (TD-DFT) [16].

A idéia de se utilizar a densidade foi usada inicialmente nos trabalhos de Thomas e Fermi, na década de 20 [17,18]. Nesse modelo as interações entre os elétrons e entre esses e o núcleo são tratadas classicamente. Já a energia cinética do sistema é obtida considerando-se um gás de elétrons uniforme, com densidade eletrônica constante. Dessa forma, o funcional da energia do sistema pode ser expresso como:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (2.4)$$

na qual o primeiro termo à direita é o funcional da energia cinética, $T_{TF}[\rho]$, o segundo a interação elétron-núcleo e o último é a energia eletrostática clássica de Hartree (interação entre os elétrons).

A densidade e a energia do estado fundamental neste modelo podem ser obtidas minimizando o funcional $E_{TF}[\rho]$ (eq. 2.4) para todas as possíveis densidades $\rho(\mathbf{r})$, sujeitas ao vínculo do número total de elétrons:

$$\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N. \quad (2.5)$$

Entretanto, essa aproximação não fornece bons resultados para a maioria dos sistemas, pois a aproximação de T_{TF} é muito grosseira em relação à energia cinética real e além disso os efeitos de troca e correlação não são considerados. Assim, a importância do modelo de Thomas-Fermi não está tanto na sua capacidade de descrever a energia

do sistema corretamente, mas sim no fato da energia ser expressa completamente em termos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

A partir dessas idéias, Hohenberg e Kohn, em 1964, consolidaram a teoria do funcional da densidade na forma como é conhecida atualmente, por meio de dois teoremas [4]. O primeiro deles estabelece que a função de onda do estado fundamental Ψ_0 é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, isto é, $\Psi_0 = \Psi[\rho_0]$; e é univocamente determinada por essa. Assim, como Ψ_0 pode ser obtido a partir de ρ_0 e vice-versa, essas duas grandezas são equivalentes e contêm exatamente as mesmas informações do sistema físico considerado.

A prova desse teorema supõe a existência de dois potenciais externos diferentes, por mais de uma constante, que geram a mesma densidade do estado fundamental. Isso implica a existência de duas Hamiltonianas diferentes com respectivas funções de onda distintas para o estado fundamental, porém correspondendo à mesma densidade. Usando o fato de que a função de onda do estado fundamental minimiza o valor esperado da Hamiltoniana e trocando o papel das duas funções de onda, é fácil mostrar que a suposição de dois potenciais diferentes que geram a mesma densidade levam a um absurdo.

A prova original de Hohenberg-Kohn é restrita às densidades $\rho(\mathbf{r})$ que são densidades do estado fundamental não-degenerado do hamiltoniano eletrônico de um dado potencial externo V . Essas densidades são denominadas de “*V-representáveis*”. No entanto, é possível estender a faixa de validade do funcional para todas densidades que se originam de uma função de onda anti-simétrica. Esta formulação foi proposta por Levy [19] e nesse caso as densidades são ditas “*N-representáveis*”.

Como consequência do primeiro teorema temos que o valor esperado de qualquer observável relacionado ao estado fundamental também é um funcional de ρ_0 . Em

particular, temos para a energia:

$$E[\rho_0] = \left\langle \Psi[\rho_0] \left| \hat{H} \right| \Psi[\rho_0] \right\rangle, \quad (2.6)$$

na qual $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ é a Hamiltoniana do sistema. Podemos também escrever a energia total E como a soma da energia cinética T , mais o termo de interação Coulombiano V_{ee} e o termo do potencial externo V :

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho], \quad (2.7)$$

na qual $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ são funcionais universais, independentes de V . Já o termo do potencial depende do sistema em questão:

$$V[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

e é este termo que fixa a Hamiltoniana do sistema. Além disso, o potencial $v(\mathbf{r})$ é determinado univocamente, a menos de uma constante, pela densidade do estado fundamental:

$$v(\mathbf{r}) = v[\rho_0(\mathbf{r})]. \quad (2.9)$$

Assim, a densidade do estado fundamental ρ_0 determina todas as propriedades eletrônicas do sistema uma vez que a Hamiltoniana foi fixada.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a energia do estado fundamental obedece ao princípio variacional, isto é:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho'], \quad (2.10)$$

onde ρ' é alguma densidade diferente de ρ_0 (mas que obedece aos mesmos vínculos de ρ_0), analogamente ao princípio variacional obtido em termos das funções de onda.

2.1.1 Equações de Kohn-Sham

Os resultados apresentados na seção anterior podem ser considerados como teoremas de existência, ou seja, eles indicam que as propriedades físicas do estado fundamental são funcionais da densidade e que essa densidade minimiza o funcional da

energia. Entretanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem nenhum guia prático de como o funcional relacionado à energia do estado fundamental deve ser construído. Nessa seção, mostraremos como a DFT pode ser redefinida para tornar-se aplicável aos cálculos reais de estrutura eletrônica.

Dado um sistema específico, $v(\mathbf{r})$ conhecido, o problema agora é minimizar a energia

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

em relação à $\rho(\mathbf{r})$, com o vínculo

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

isto é, deve-se resolver a equação

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[E[\rho] - \mu \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0, \quad (2.13)$$

na qual μ é o multiplicador de Lagrange associado à equação (2.12).

No entanto, o primeiro problema que se encontra é que a forma exata para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecida e o que se faz são aproximações para esse termo. Como citado anteriormente, uma primeira aproximação foi a de Thomas-Fermi. Porém, dada a simplicidade do seu funcional da energia cinética, os resultados obtidos com essa abordagem não são satisfatórios. A partir dessas considerações, Kohn e Sham [5] estabeleceram uma proposta mais acurada para tratar o termo de energia cinética.

O modelo de Kohn-Sham consiste em decompor $T[\rho]$ em dois termos: um que representa a energia cinética de partículas não-interagentes, $T_s[\rho]$, e outro que representa a diferença desse termo com o funcional exato, $T_c[\rho]$. Apesar da forma funcional de $T_s[\rho]$ não ser conhecida exatamente, esse termo pode ser facilmente expresso em função dos orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$ de um sistema de partículas não-interagentes com densidade

ρ . Dessa maneira, o funcional da energia pode ser agora reescrito como:

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho] \\
&= T_s[\phi_i[\rho]] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int v\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r},
\end{aligned} \tag{2.14}$$

na qual E_{xc} é chamado de energia de troca e correlação e V_H é a energia eletrostática clássica ou termo de Hartree. O termo de troca e correlação, E_{xc} , contém tanto a diferença entre as energias cinéticas do sistema interagente de muitos corpos e do sistema fictício de partículas independentes, isto é, $T_c = T - T_s$; como a diferença entre as energias internas de cada um desses sistemas, ou seja, $V_{ee} - V_H$. A vantagem de escrever o funcional da energia na forma da expressão (2.14) é que $E_{xc}[\rho]$ é tipicamente muito menor do que os termos conhecidos T_s , V_H e V . Portanto, espera-se que aproximações para esse funcional forneçam bons resultados para a energia total.

Para contornar o problema de minimização da energia em relação à densidade ρ , uma vez que o termo T_s está expresso em função dos orbitais, Kohn e Sham [5] propuseram um modelo no qual considera-se um sistema auxiliar de elétrons sem interação com a mesma densidade do sistema físico real onde os elétrons, obviamente, são interagentes. Para mostrar esse esquema, começamos escrevendo a minimização da energia expressa na equação (2.14), conforme a equação (2.13):

$$\begin{aligned}
0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} - \mu &= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \mu \\
&= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu,
\end{aligned} \tag{2.15}$$

na qual o potencial de Hartree é dado por:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \tag{2.16}$$

e

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \tag{2.17}$$

é chamado de potencial de troca e correlação.

Agora considere um sistema de partículas não-interagentes na presença de um potencial efetivo local $v_{ef}(\mathbf{r})$. Nesse caso, a condição de minimização da energia é simplesmente expressa como:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ef}(\mathbf{r}) - \mu. \quad (2.18)$$

Comparando as equações (2.15) e (2.18), vemos que elas terão a mesma solução $\rho(\mathbf{r})$ se $v_{ef}(\mathbf{r})$ for expresso como:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Dessa forma, pode-se calcular a densidade do sistema de muitos corpos interagentes num potencial $v(\mathbf{r})$ resolvendo-se as equações de uma partícula para um sistema de partículas não-interagente sujeito ao potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{r})$. Da equação de Schrödinger para esse sistema auxiliar,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_s^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

resultam orbitais que reproduzem a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do sistema original,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.21)$$

As equações (2.19) a (2.21) são conhecidas como equações de Kohn-Sham. Essas têm a forma de equações de partículas independentes com um potencial que também depende da densidade eletrônica. Assim, as soluções das equações de Kohn-Sham são obtidas de forma auto-consistente, isto é, parte-se de uma densidade inicial, constrói-se o potencial efetivo e resolve-se a equação (2.20), obtendo uma nova densidade através da equação (2.21). Esse ciclo é continuado até que a diferença entre as densidades inicial e final no ciclo seja menor do que um valor previamente determinado. Portanto, as equações de Kohn-Sham produzem, em princípio, uma solução exata para o

problema de calcular a densidade eletrônica de um sistema com interação, desde que seja conhecido o funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

É importante notar que os autovalores da equação (2.20) aparecem como meros elementos matemáticos auxiliares, sem significado físico óbvio. Eles são apenas os autovalores da equação auxiliar de uma partícula, cujas autofunções (orbitais) fornecem a densidade correta. A única exceção é o autovalor de mais alta energia num sistema finito que corresponde ao negativo da energia de ionização I [20]. Entretanto, há situações em que se atribui o significado de energias de excitação a esses autovalores, ao menos como uma aproximação, muitas vezes por serem os únicos resultados disponíveis para serem comparados com os dados experimentais.

2.1.2 Aproximações para o funcional de troca e correlação E_{xc}

Vimos na seção anterior que as equações de Kohn-Sham são especificadas dada a forma funcional de E_{xc} ; no entanto, a expressão exata desse funcional não é conhecida. Dessa maneira, um dos grandes objetivos de pesquisa metodológica na área de DFT é encontrar aproximações cada vez melhores para esses funcionais, uma vez que a qualidade do cálculo de DFT é determinada pela acurácia da aproximação escolhida para E_{xc} . No entanto, ao contrário dos métodos usuais baseados na função de onda, na DFT não existe uma maneira sistemática de se melhorar as aproximações. O funcional exato é universal e, portanto, deveríamos esperar que suas aproximações fossem igualmente acuradas tanto para moléculas quanto para sólidos, e para os casos intermediários como moléculas biológicas e aglomerados, o que nem sempre ocorre.

O desenvolvimento de aproximações para o funcional de troca e correlação possui basicamente duas filosofias. A primeira supõe que como não é possível, pelo menos até o momento, saber a forma exata do funcional, então a melhor estratégia é propor uma forma paramétrica e otimizá-la ajustando-a para um conjunto de dados experimentais. No entanto, mesmo a melhor construção semi-empírica pode falhar para situações di-

ferentes das quais ela foi ajustada. A segunda abordagem adota a idéia de que as aproximações para o funcional devem ser desenvolvidas a partir de primeiros princípios, incorporando condições exatas conhecidas. Os funcionais não-empíricos não são ajustados para experimentos reais ou computacionais, porém são validados por eles. Os funcionais semi-empíricos usados atualmente podem fornecer grande acurácia para átomos e moléculas, sendo, no entanto, menos acurados para sólidos e superfícies.

A aproximação para E_{xc} proposta no trabalho inicial de Kohn e Sham [5] é a chamada Aproximação da Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*). Essa aproximação considera o sistema não-homogêneo de muitos corpos como composto localmente de sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. O funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é então definido como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{lda}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

na qual ε_{xc}^{lda} é a energia de troca e correlação, por partícula, para um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$. A densidade de energia de troca para esse sistema é conhecida exatamente e dada por:

$$\varepsilon_x^{lda}(\rho) \equiv \varepsilon_x^{hom}(\rho) = \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3}. \quad (2.23)$$

Já o termo de correlação ε_c^{lda} é obtido com grande acurácia por meio de cálculos de Monte Carlo Quântico, para apenas alguns valores de densidade. A partir desses resultados, determina-se uma expressão analítica para ε_c^{lda} em função da densidade, o que deve ser feito uma vez que ρ varia continuamente na equação (2.22). Assim, o potencial de troca e correlação para a LDA é expresso como:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = (\varepsilon_x^{lda}(\rho) + \varepsilon_c^{lda}) + \rho \left(\frac{\partial \varepsilon_c^{lda}}{\partial \rho} + \frac{\partial \varepsilon_c^{lda}}{\partial \rho} \right). \quad (2.24)$$

Neste trabalho foi usada a parametrização de Perdew e Zunger [21] que reproduz os resultados do Monte Carlo Quântico obtidos por Ceperley e Alder [22].

Por construção, a LDA é um funcional puramente local da densidade, tornando-se exato para uma densidade uniforme e deveria funcionar apenas no limite de densidade variando muito lentamente no espaço. Por essa razão, ela fornece resultados melhores para sólidos e piores para sistemas muito não-homogêneos, como átomos e moléculas, nos quais as densidades variam rapidamente. Essa aproximação também pode ser expandida para o tratamento de sistemas spin-polarizados, sendo então denominada Aproximação Local da Densidade de Spin (LSDA) [23]. Para esses sistemas, a energia passa a ser um funcional das densidades de spin para cima (*up*), $\rho_\uparrow$, e para baixo (*down*), $\rho_\downarrow$, com as equações de Kohn-Sham para os correspondentes orbitais.

Além disso, a razão para o sucesso da LDA vem do fato dela satisfazer várias propriedades formais do funcional de energia de troca e correlação como:

1. a regra de soma para o buraco de troca e correlação;
2. ser consistente com o tamanho do sistema;
3. a relação de escalamento com o spin:

$$E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2}E_x[2\rho_\uparrow] + \frac{1}{2}E_x[2\rho_\downarrow]; \quad (2.25)$$

4. a relação de escalamento uniforme da densidade:

$$E_x[\rho_\lambda] = \lambda E_x[\rho], \quad (2.26)$$

dado que $\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r})$;

5. e o limite de Lieb-Oxford

$$E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq -1.679 \int d^3r \rho^{4/3}. \quad (2.27)$$

No entanto, ela apresenta o problema de não ser exata no limite de um elétron.

Apesar de sua simplicidade, essa aproximação fornece resultados surpreendentemente bons e a isso se deve o sucesso inicial da DFT. A LDA obteve, e ainda tem, grande aceitação e popularidade na comunidade de Matéria Condensada. Entretanto, esse funcional não possui a acurácia desejada para cálculos moleculares. Dessa maneira, a utilização em larga escala da DFT pela comunidade de Química Quântica só ocorreu após o desenvolvimento das aproximações que utilizam o gradiente da densidade.

Uma primeira tentativa além da aproximação local seria incluir, no funcional de troca e correlação, o gradiente da densidade $\nabla\rho$, bem como o valor da densidade ρ em cada ponto, numa espécie de expansão em série de Taylor. Essa Aproximação de Gradiente Expandido (GEA – *Gradient Expansion Approximation*) foi sugerida inicialmente por Kohn e Sham e levada adiante por Ma e Brueckner [24] e outros. Porém, essa simples expansão não representa um avanço consistente em relação à LDA [25], sendo uma possível razão para isso o fato da GEA não obedecer certas condições formais relevantes.

Já as aproximações denominadas Aproximações Generalizadas com o Gradiente (GGA– *Generalized Gradient Approximation*) [7–10] denotam uma variedade de propostas para funcionais que partem da idéia da GEA e modificam o comportamento do gradiente de maneira a preservar propriedades formais desejadas. Genericamente, o funcional dessa aproximação pode ser expresso como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{gga}(\rho, \nabla\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.28)$$

ou seja, a energia de troca e correlação por partícula, $\varepsilon_{xc}^{gga}(\rho, \nabla\rho)$, depende agora não somente da densidade no ponto $\mathbf{r}$, mas também da densidade em uma vizinhança infinitesimal de $\mathbf{r}$ (via o gradiente da densidade), sendo assim um funcional semi-local da densidade. Testes extensivos de diversas GGAs indicam que elas melhoram, em geral, as energias de atomização, em relação aos resultados obtidos via LDA [7]; fator esse que ajudou a popularizar a DFT entre os químicos.

Ao contrário do caso da LDA na qual a energia ε_{xc}^{lda} é unicamente definida, não existe uma única função ε_{xc}^{gga} que defina a GGA e portanto várias formas foram propostas, tanto semi-empíricas quanto baseadas em primeiros princípios. Neste trabalho utilizamos duas formas de GGA: as denominadas PBE [10] e BLYP [9, 26].

O funcional GGA não-empírico proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) é construído de modo a preservar as características corretas da LDA e adicionar outras propriedades formais. Esse funcional mantém o limite de gás uniforme, o limite de Lieb-Oxford, o correto escalamento de E_x com o spin e mantém a resposta linear da LDA. Em adição, o funcional de energia de correlação E_c obedece à expansão correta de segunda ordem no limite de densidade variando lentamente, porém o funcional de troca não obedece esse limite.

O funcional de energia de troca do PBE é expresso como:

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_x^{PBE}(\rho, \nabla \rho) d^3r, \quad (2.29)$$

no qual o fator de engrandecimento F_x^{PBE} é dado por:

$$F_x^{PBE}(\rho, \nabla \rho) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.30)$$

sendo s o gradiente de densidade reduzida dado por:

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}}, \quad (2.31)$$

enquanto μ e κ são constantes não-empíricas, obtidas pela imposição dos limites formais.

O termo de correlação do funcional PBE GGA pode ser escrito como:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_c^{PBE}(\rho, \nabla \rho) d^3r, \quad (2.32)$$

que se reduz ao termo de correlação da LDA para $\rho(\mathbf{r})$ constante. Informações mais detalhadas sobre a construção e forma desse funcional podem ser encontradas no trabalho de Perdew *et al.* [10] e em diversos artigos de revisão disponíveis, como o de Payne *et al.* [27].

O outro funcional utilizado, o BLYP, combina o funcional de troca proposto por Becke [26] com o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr [9]. O funcional de Becke é determinado semi-empiricamente ajustando as energias de troca exatas de alguns átomos de gás nobre. Já o funcional de correlação (LYP) contém quatro parâmetros semi-empíricos, obtidos via um procedimento de ajuste que envolve o átomo de Hélio. Apesar da aproximação BLYP não satisfazer certos critérios formais como o limite de gás uniforme, ela é bastante utilizada por fornecer bons resultados para moléculas.

Os erros relativos da energia de correlação atômica são superestimados em 10% pela aproximação PBE e em menos do que 5% para o BLYP (exceto para o átomo de Lítio). Esses resultados apresentam grande melhora em relação à aproximação LDA, que superestima esses erros em 300%. No caso das energias de troca elas são subestimadas em 5 a 15% pelo LDA, enquanto as GGAs reduzem significativamente esses erros, sendo no máximo de 2% para os átomos leves.

No entanto, como a densidade dos elétrons de valência dos sólidos, especialmente para os metais simples, variam lentamente as descrições LDA e GGA são praticamente equivalentes, ao menos considerando os funcionais GGA de troca e correlação que obedecem ao limite de gás uniforme. Por essa razão, a LDA continua sendo bastante popular em física do estado sólido.

Para moléculas, o funcional PBE GGA reduz significativamente os comprimentos de ligação obtidos de forma superestimada via LDA e melhora bastante as energias de atomização. Além disso, fornece curvas de energia de ligação realísticas para os dímeros de gases raros, enquanto outros GGAs falham. Em física do estado sólido, ele melhora parâmetros de rede e propriedades magnéticas para diversos metais e pressões para transições de fase. No entanto, a melhora dos parâmetros de rede em relação à LDA não é sistemática e em alguns casos o PBE piora os resultados, como por exemplo para o Germânio.

Apesar do sucesso das GGAs para diferentes sistemas, existem diversos casos em que essa aproximação não possui a acurácia desejada. Assim, busca-se funcionais que atinjam esses objetivos. Uma maneira de se ir além da GGA seria construir um funcional de densidade totalmente não-local. Entretanto, isso geraria dificuldades tanto na sua construção em relação às propriedades formais quanto relacionadas aos cálculos reais, pois não teriam mais a vantagem computacional da localidade das outras aproximações. Uma possibilidade mais prática de se ir além da GGA é construir um funcional que expanda os argumentos do integrando da equação (2.28) incluindo outras informações semi-locais como, por exemplo, o laplaciano da densidade ρ e a densidade de energia cinética dos orbitais Kohn-Sham ocupados.

Recentemente, uma grande atividade tem sido dedicada à construção e teste das aproximações chamadas metaGGAs. Nesse caso, o funcional da energia de troca e correlação pode ser expresso como:

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{mga}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

na qual a densidade de energia cinética τ é dada por:

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\varphi_i|^2, \quad (2.34)$$

sendo a soma acima sobre os orbitais Kohn-Sham ocupados. Funcionais da densidade desse tipo foram propostos por Perdew [28]; Ghosh e Parr [29]; Becke e Roussel [30]; van Voorhis e Scuseria (VSXC) [31]; Perdew, Kurth, Zupan e Blaha (PKZB) [11]; Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria (TPSS) [12]. Em particular, as duas últimas aproximações, PKZB e TPSS, já foram implementadas em diferentes códigos computacionais e testadas extensivamente [32–35].

Nessa classe de aproximação, a densidade de energia cinética é dependente explicitamente dos orbitais, o que não ocorre nos casos LDA e GGA. No entanto, como os orbitais Kohn-Sham são funcionais da densidade, as aproximações metaGGAs continuam sendo funcionais da densidade. Mas como a densidade de energia cinética τ

(eq. 2.34) não é expressa explicitamente como um funcional da densidade eletrônica ρ , a derivada funcional da energia de troca e correlação, isto é, o potencial de troca e correlação não é facilmente obtido. Conseqüentemente, para cálculos que se deseje ter uma auto-consistência completa, esse potencial deve ser obtido de uma maneira diferente da utilizada usualmente para as aproximações LDA e GGA. Uma possível abordagem seria utilizar o método OEP (*Optimised Effective Potential*), em que o potencial Kohn-Sham passa a ser um funcional dos orbitais. Entretanto, em diversas implementações computacionais do funcional metaGGA utiliza-se para o cálculo da energia total (via equação 2.33) a densidade obtida de forma auto-consistente de um cálculo prévio GGA. Diversos testes práticos mostram que esse procedimento é uma boa aproximação [32].

Para melhorar os resultados obtidos via LDA e GGA, na construção do metaGGA utilizou-se como elemento do E_{xc} a densidade de energia cinética τ como um indicativo das regiões da densidade do sistema de um elétron e anulou-se a densidade de energia de correlação para esse caso. O sistema de um elétron representa um paradigma fundamental na física de matéria condensada e portanto resolvê-lo corretamente tem uma grande importância. Além disso, o uso de $\tau(\mathbf{r})$ também fornece a expansão correta em segunda ordem (e até a quarta) [36] das energias de correlação e troca para densidades variando lentamente no espaço (isto é, $s \rightarrow 0$). Assim, a construção do metaGGA foi fundamentada na tentativa de se escrever um funcional que seja bastante universal e que obedeça às diferentes condições exatas.

Da mesma maneira que os funcionais não-empíricos apresentados, um funcional metaGGA deve satisfazer certas propriedades formais, como por exemplo a relação de escalamento com o spin, a relação de escalamento uniforme da densidade e o limite de Lieb-Oxford. Para as construções que apresentaremos, essas condições são obedecidas.

Dentre os diversos tipos de funcionais metaGGA, focaremos nos denominados PKZB [11] e no TPSS [12], por serem os mais utilizados nessa classe de aproximações

para E_{xc} . O funcional da energia de correlação nos dois casos retêm as propriedades formais corretas do termo de correlação do PBE GGA, como o limite de densidade variando lentamente. Além disso, agora impõe-se que a energia de correlação de auto-interação seja nula, isto é, anula-se quando o sistema se reduz a um único elétron.

No caso da aproximação PKZB, a energia de correlação é dada por uma função de ρ , $\nabla\rho$ e τ e também depende da densidade de energia de correlação do funcional GGA PBE (ε_c^{PBE}). Sua forma é obtida a partir da imposição de limites formais conhecidos e não contém nenhuma constante empírica. O termo de correlação para a aproximação TPSS é obtido a partir de pequenos ajustes da expressão do PKZB e também tem como elemento fundamental ε_c^{PBE} . Nesse funcional, a densidade de energia de cinética não é expressa em termos da polarização de spin, ao contrário do que é feito no PKZB.

Como já mencionado, esses funcionais metaGGAs são construídos de maneira a eliminar apropriadamente o erro de auto-interação da energia de correlação para densidades de spin não-polarizadas. Assim, as aproximações PKZB e TPSS fornecem energias de correlação corretas para densidades atômicas mesmo no limite de forte interação, isto é, baixa densidade; no qual LDA e GGA falham severamente devido a esse erro.

O funcional de energia de troca metaGGA (TPSS e PKZB) inicia-se a partir desse termo do PBE GGA, no qual o fator F_x depende da densidade de gradiente reduzida s (equação (2.31)), e impõe outros vínculos formais para s pequeno. Densidade de gradiente reduzido s pequeno pode ocorrer em três situações diferentes [32]:

1. densidade praticamente uniforme com oscilações sinusoidais estáticas de amplitude pequena e vetor de onda arbitrário k ;
2. densidade estática que varia lentamente no espaço, e
3. perto do núcleo de um átomo, onde o potencial de troca GGA, $\delta E_x/\delta\rho(\mathbf{r})$, possui uma divergência não desejada e o do LDA não; e perto do extremo da densidade

numa ligação covalente.

O funcional PBE GGA foi construído de modo que os termos de troca e correlação juntamente restabelecessem o bom comportamento da LDA na situação (1). Já o termo de troca do PKZB foi fundamentado nas situações (1) e (2) e o do TPSS foi construído respeitando as três situações.

Genericamente, o termo de troca do metaGGA pode ser representado por:

$$E_x^{MGGA} = \int \rho \varepsilon_x^{unif}(\rho) F_x^{MGGA}(\rho, \nabla \rho, \tau) d^3 r. \quad (2.35)$$

O termo de engradecimento é dado por:

$$F_x^{MGGA}(\rho, \nabla \rho, \tau) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + x/\kappa}, \quad (2.36)$$

no qual x é uma complicada função das variáveis ρ , $\nabla \rho$, e τ , que possui diferentes formas para o PKZB (com uma constante empírica) e para o TPSS (completamente não-empírico), sendo κ uma constante não-empírica obtida da imposição do limite de Lieb-Oxford. A maior diferença entre as duas formas é a exigência no TPSS de que o potencial de troca seja finito no núcleo para uma densidade exponencial de dois elétrons, exigindo que F_x seja independente de s perto do núcleo:

$$\left. \frac{\partial F_x}{\partial s} \right|_{s \approx 0.4, z=1} = 0; \quad (2.37)$$

uma propriedade satisfeita no LDA, mas não no GGA. Assim, o metaGGA TPSS recupera a energia de troca para a densidade exata do estado fundamental do átomo de hidrogênio.

Os resultados obtidos com o funcional PKZB mostram que ele é menos acurado do que o PBE para todas as propriedades moleculares exceto para as energias de atomização [35, 37]. Além disso, os parâmetros de rede não melhoram de forma sistemática em relação ao GGA. Já o TPSS melhora os comprimentos de ligações, a descrição de sistemas com ligação de hidrogênio e sólidos iônicos, em relação ao

PKZB. Em relação ao funcional PBE, o TPSS melhora significativamente as energias de atomização de moléculas e energias de superfície de sólidos, enquanto para as outras propriedades a acurácia é equivalente [35]. Espera-se que o TPSS seja bom para situações intermediárias entre moléculas e sólidos (como aglomerados) e para combinações deles (como reações químicas na superfície de um sólido). Sendo assim, um dos objetivos do presente trabalho é testar a qualidade desse funcional.

Na prática, a resolução das equações de Kohn-Sham é feita numericamente, para um dado funcional de troca e correlação E_{xc} escolhido. Para tanto, expande-se os orbitais num conjunto de funções de base convenientes e resolve-se a equação secular resultante para os coeficientes dessa expansão e/ou para os autovalores associados.

Nos cálculos de estrutura eletrônica realizados nesse trabalho, utilizamos o código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [38]. Uma das principais características dele é que os orbitais KS são expressos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) e além disso, as funções de base são estritamente localizadas. Isso permite construir matrizes (como a Hamiltoniana) esparsas e escalar o algoritmo linearmente com o tamanho do sistema, possibilitando uma eficiência computacional.

Na versão do programa utilizada estão implementados para cálculos auto-consistentes os seguintes funcionais E_{xc} : LDA (CA) e GGA (PBE, BLYP, PW92). Além desses, a aproximação metaGGA (TPSS) foi implementada pelo nosso grupo de pesquisa por M. F. Silva, A. J. R. da Silva, K. Capelle e A. Fazzio de forma não auto-consistente (devido às dificuldades computacionais já citadas). Informações mais detalhadas sobre o código SIESTA podem ser obtidas na literatura [38, 39] e no seu manual (disponível no endereço eletrônico: www.uam.es/siesta).

2.2 Pseudopotencial

A determinação de propriedades eletrônicas de diversos materiais pode ser simplificada com a utilização de pseudopotenciais atômicos, diminuindo o número total de elétrons a ser tratado e conseqüentemente reduzindo o tempo computacional. O pseudopotencial substitui o forte potencial de Coulomb do núcleo e os efeitos dos elétrons mais internos (fortemente ligados) por um potencial efetivo mais fraco atuando nos elétrons de valência. Sendo esses últimos os responsáveis pelas ligações químicas.

O uso de pseudopotenciais está fundamentado fisicamente em dois motivos principais. O mais importante é a diferença de escala de energia entre os elétrons de valência e os de caroço, que tende a desacoplar as camadas de caroço das propriedades de valência. Isso permite que o pseudopotencial seja gerado num cálculo atômico e depois usado na obtenção de propriedades dos elétrons de valência em sólidos ou moléculas, uma vez que os estados de caroço permanecem praticamente inalterados. Devido a essa característica, diz-se que o pseudopotencial possui a propriedade de transferibilidade. Além disso, como a energia total é estacionária em relação às funções de onda eletrônica, manter os orbitais de caroço fixos ao se mudar a configuração de valência de um átomo, chamada de aproximação de *caroço congelado*, leva apenas a um erro variacional (de segunda ordem) na energia total [40].

Um dos primeiros trabalhos sobre o uso de pseudopotenciais foi o proposto por Phillips e Kleinman [41], no qual eles mostraram que o potencial atrativo e as contribuições da energia cinética se cancelam e assim podem ser substituídos por um potencial efetivo na região do caroço. A partir disso, eles propuseram a construção de uma pseudo-função de onda suave dos elétrons de valência ψ_v , como uma soma da função de onda real dos elétrons de valência, ϕ_v mais uma combinação das funções de onda dos elétrons de caroço, ϕ_c , isto é

$$\psi_v = \phi_v + \sum_c a_c \phi_c, \quad (2.38)$$

tal que $a_c = \langle \phi_c | \psi_v \rangle$, dado que $\langle \phi_c | \phi_v \rangle = 0$.

Substituindo (2.38) na equação de Schrödinger para a função de onda de valência real,

$$\hat{H}\phi_v = E_v\phi_v, \quad (2.39)$$

sendo $\hat{H}$ o Hamiltoniano dado pela soma do operador potencial $\hat{V}$ mais o operador energia cinética $(-\nabla^2/2)$; e considerando as condições de normalização apresentadas, obtemos:

$$\hat{H}\psi_v + \sum_c a_c (E_v - E_c) \phi_c = E_v \psi_v, \quad (2.40)$$

na qual E_c são os autovalores dos estados do caroço. Definindo o operador potencial repulsivo $\hat{V}_R$ por:

$$\hat{V}_R = \frac{\sum_c a_c (E_v - E_c) \phi_c}{\psi_v}, \quad (2.41)$$

temos que (em *u.a.*):

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V} + \hat{V}_R \right) \psi_v = E_v \psi_v. \quad (2.42)$$

Dessa forma, o pseudopotencial resultante,

$$\hat{V}^{PS} = \hat{V} + \hat{V}_R, \quad (2.43)$$

representa um potencial atrativo mais suave, consequência do cancelamento entre o termo atrativo $\hat{V}$ e o termo repulsivo $\hat{V}_R$. Entretanto, a pseudofunção ψ_v não é única e pode ser obtida de diversas maneiras. A escolha do pseudopotencial deve ser feita considerando a acurácia dos resultados obtidos e a redução do tempo computacional.

Basicamente, os pseudopotenciais podem ser obtidos de duas maneiras: (1) empiricamente, sendo ajustados de forma a reproduzir dados experimentais, como por exemplo as energias de bandas; (2) de forma *ab initio*, independentes de dados empíricos e obtidos a partir da resolução da equação de Schrödinger (ou Dirac) para o caso atômico.

Nessa última classe de pseudopotenciais, o desenvolvimento dos chamados pseudopotenciais de norma-conservada (PPNC) [42, 43] proporcionou uma forma direta de tornar esses potenciais transferíveis e mais acurados nos cálculos de moléculas e sólidos.

Os PPNCs utilizados em cálculos de estrutura eletrônica são os denominados iônicos, que consideram o problema da interação apenas dos elétrons de valência. Eles são obtidos dos PPNCs atômicos por um processo dito de desblindagem, isto é, remove-se do potencial blindado os potenciais eletrostáticos e de troca e correlação dos elétrons de valência. Dessa maneira, as pseudofunções produzidas não têm nós e tornam-se idênticas à função de onda normalizada de todos elétrons a partir de um determinado raio de corte.

Os PPNCs obedecem às seguintes propriedades básicas, propostas por Hamann, Schluter e Chiang (HSC) [44]:

1. os autovalores de valência do pseudo e do cálculo de todos elétrons devem concordar para uma dada configuração atômica de referência:

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l^{PS}; \quad (2.44)$$

2. a função de onda de valência obtida via cálculo de todos elétrons e a pseudofunção devem ser iguais a partir de um determinado raio de corte (r_c), isto é:

$$\phi_l(r) = \phi_l^{PS}(r) \text{ para } r \geq r_c; \quad (2.45)$$

3. as integrais das densidades de carga real e pseudo concordam entre si, para cada estado de valência e dentro da esfera de raio r_c (conservação da carga), ou seja:

$$Q_l = \int_0^{r_c} |\phi_l(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_l^{PS}(r)|^2 dr; \quad (2.46)$$

4. as derivadas logarítmicas da função de onda real e da pseudofunção devem ser iguais para $r \geq r_c$.

Das propriedades 1 e 2 segue que o pseudopotencial de norma conservada é igual ao potencial atômico fora da região de caroço de raio r_c . Já as propriedades 3 e 4 são essenciais para a transferabilidade dos pseudopotenciais em diversos ambientes físicos. A conservação da carga (item 3) garante que a carga total na região de caroço é correta e que as propriedades de espalhamento do caroço sejam reproduzidas com um mínimo de erro.

A geração do pseudopotencial começa com um cálculo atômico com todos elétrons na aproximação escolhida, no caso DFT utilizando um dado funcional. O próximo passo é identificar os estados de valência e gerar os pseudopotenciais. Por último deve-se testar a qualidade do pseudopotencial gerado, checando, por exemplo, sua transferabilidade.

Como o pseudopotencial substitui o potencial do núcleo e elétrons mais internos, ele é esfericamente simétrico e cada estado l , m pode ser tratado independentemente, o que gera pseudos não-locais dependentes de l . Dentro da região de caroço é esperado que o potencial seja repulsivo com um grau que depende do momento angular l . Além disso, como a energia ε_l está fixa (autovalor do cálculo de todos elétrons, T_e) o pseudopotencial é obtido diretamente invertendo-se a equação de Schrödinger (radial):

$$V_l^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{PS}(r)) \quad (2.47)$$

A forma analítica proposta por Kerker [45] para a pseudofunção é $R_l^{PS}(r) = e^{p(r)}$, $r < r_c$, na qual $p(r)$ é um polinômio de grau quatro com coeficientes fixos determinados impondo-se a continuidade da primeira e da segunda derivadas em r_c e a conservação da carga.

Troullier e Martins [43] generalizaram o método de Kerker de modo a obter pseudofunções mais suaves e propuseram a seguinte forma para essas:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{Te}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_c, \end{cases} \quad (2.48)$$

na qual $p(r)$ é um polinômio de grau oito:

$$p(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4 + a_5 r^5 + a_6 r^6 + a_7 r^7 + a_8 r^8. \quad (2.49)$$

Os coeficientes são determinados a partir das seguintes considerações:

1. não singularidade do potencial na origem, isto é, $a_1 = 0$;
2. conservação da norma para $r < r_c$:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{Te}(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.50)$$

3. Continuidade das pseudofunções de onda e de suas cinco primeiras derivadas em $r = r_c$;
4. analiticidade do potencial na origem, $a_3 = 0$;
5. curvatura nula para o pseudopotencial blindado na origem, $(a_2)^2 + (2l+1)a_4 = 0$.

No nosso trabalho, usaremos pseudopotenciais gerados a partir de cálculos com todos elétrons obtidos via DFT (aproximações LDA e GGA) e dessa abordagem proposta por Troullier-Martins. Para os cálculos realizados com a aproximação metaGGA utilizamos os pseudopotenciais obtidos via GGA, dada a dificuldade em fazer a auto-consistência do potencial de troca e correlação nesse caso.

Capítulo 3

Simulação Computacional

Simulações computacionais podem fornecer informações sobre situações nas quais os resultados analíticos são difíceis de serem obtidos e também para casos em que os dados experimentais são carentes. As propriedades calculadas nas simulações, obtidas a partir de um dado modelo teórico, podem ser comparadas com os resultados experimentais, quando disponíveis, a fim de se ratificar o modelo. Caso haja desacordo, deve-se rever o modelo ou buscar novas aproximações. Dessa forma, essas simulações são de grande interesse tanto no campo teórico quanto no experimental.

O grande desenvolvimento tecnológico na área de computação nas últimas décadas tem permitido que problemas físicos mais complexos sejam tratados. Além disso, as simulações podem ser realizadas em situações físicas extremas (como alta pressão e/ou temperatura); condições, muitas vezes, difíceis de serem obtidas experimentalmente.

Uma área que claramente se beneficia desse desenvolvimento é o estudo de sistemas físicos à temperatura finita (diferente do zero absoluto). Comumente as técnicas empregadas nessas simulações são os métodos de Monte Carlo (MC) [1–3] e de Dinâmica Molecular (DM) [1], sendo o primeiro estocástico e o segundo determinístico. Tradicionalmente, potenciais empíricos têm sido empregados para descrever o potencial de interação entre as partículas nessas simulações. A principal razão para tanto é

o alto custo computacional, causado pelo tamanho do sistema e/ou pela necessidade de simulações muito longas. Entretanto, como esses potenciais são ajustados para descrever com precisão o sistema próximo a certas configurações, não há nenhuma garantia de que a descrição será igualmente apropriada em situações distintas dessas. Um exemplo desse problema é observado no estudo de aglomerados atômicos e moleculares utilizando potenciais ajustados para as propriedades do sistema em fase condensada (*bulk*). Nesse caso, geralmente, não se obtém bons resultados.

Existem diversas estratégias para a determinação dos potenciais empíricos mas, de forma geral, esse processo envolve o ajuste de parâmetros a partir de um conjunto de dados experimentais ou obtidos via cálculos quânticos. Ao se utilizar esses potenciais deve-se sempre analisar a extensão de sua validade, sua aplicabilidade e acurácia, seja no MC ou na DM. Ao contrário, ao se utilizar os métodos de primeiros princípios não é necessário conhecer *a priori* informações adicionais sobre o sistema. Além disso, é difícil explicar situações como formação e quebra de ligações químicas e transferência de cargas utilizando os potenciais empíricos.

Dessa maneira, há um grande interesse em se utilizar as técnicas de simulação (MC e DM) em conjunto com métodos que descrevam a estrutura eletrônica do sistema com precisão, isto é, os métodos de primeiros princípios (*ab initio*). Um importante avanço nesse sentido foi o trabalho de Car e Parrinello [46] de dinâmica molecular quântica ou dinâmica de Car-Parrinello (CPMD)¹. Nessas simulações, o movimento dos núcleos é tratado classicamente, na forma usual de DM. No entanto, as forças sobre esses são determinadas pela solução das equações eletrônicas obtidas via DFT.

O algoritmo de CP não resolve a dinâmica real dos elétrons, o que exigiria a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Porém, ele foi desenvolvido com o propósito de encontrar o estado fundamental para os elétrons, adiabaticamente,

¹O nome dinâmica molecular quântica (*Quantum Molecular Dynamics*) é freqüentemente utilizado na literatura, no entanto ele não é estritamente correto, dado que os movimentos nucleares são clássicos. Por essa razão, preferimos utilizar dinâmica de Car-Parrinello.

à medida que os núcleos se movem. Para tanto, adiciona-se uma energia cinética fictícia para os estados eletrônicos, gerando conseqüentemente uma Lagrangiana fictícia para o sistema. Um dos problemas relacionados ao método de Car-Parrinello refere-se exatamente à escolha dessa Lagrangiana. Essa deve manter a superfície de energia potencial (SEP) fictícia perto da SEP real com uma acurácia aceitável. No entanto, ao tratar o problema da estrutura eletrônica e do movimento dos núcleos conjuntamente, a técnica CPMD permitiu pioneiramente o estudo de uma diversidade de problemas além das capacidades iniciais dos métodos de estrutura eletrônica, como o estudo de sólidos e líquidos em função da temperatura (além da aproximação harmônica), transições de fase, etc.

Uma outra possibilidade de simulação *ab initio* é realizar o cálculo de estrutura eletrônica para cada passo de Dinâmica Molecular. Esse procedimento é denominado AIMD (*Ab initio Molecular Dynamics*) ou BOMD (*Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*), esse último nome devido ao fato de que agora os movimentos do sistema são feitos na SEP real. Simulações AIMD vêm sendo realizadas no estudo de diversos sistemas e propriedades e já foi implementada em vários códigos computacionais, como por exemplo no SIESTA.

Em situações onde se deseja acompanhar a evolução dinâmica do sistema, a técnica de DM é claramente justificável. Entretanto, se não há interesse na evolução dinâmica e sim nos valores médios ou configurações finais, o método de MC passa a ser uma alternativa viável e até mesmo mais eficiente na amostragem do espaço de fases. Esse método possui como vantagens o fato de não exigir o cálculo de forças, ao contrário do método de DM, e de ser facilmente formulado para descrever situações nas quais o sistema de interesse está numa situação de temperatura (e/ou pressão) constante. Considerando essas razões e a inviabilidade de se obter as forças para o funcional de troca e correlação metaGGA, optamos por implementar o método de Monte Carlo em conjunto com cálculos de energia de primeiros princípios.

Nas próximas seções desse capítulo, é apresentado uma breve revisão sobre os fundamentos teóricos do método de Monte Carlo e sua implementação no código computacional SIESTA.

3.1 Monte Carlo

Inicialmente, o método de Monte Carlo (MC) não tinha o objetivo de resolver problemas físicos, mas sim de calcular integrais que não podiam ser obtidas analiticamente, como por exemplo, integrais de funções não bem comportadas ou integrais em espaços multi-dimensionais. Na Física e em outras áreas como Química e Biologia, essa técnica passou a ser mais utilizada com o desenvolvimento do algoritmo de Metropolis *et al.* [47], nos anos 50, e com o surgimento de computadores rápidos.

O método de Monte Carlo parte da idéia de aproximar a média de um observável por uma soma de apenas um conjunto característico de pontos do espaço de fase. Esses são escolhidos randomicamente a partir de uma dada distribuição de probabilidade p_μ e usados como amostra estatística. Em termos físicos, essa é uma maneira estocástica de evolução temporal de um dado sistema. No entanto, vale ressaltar que essa evolução temporal não corresponde a nenhuma dinâmica física real, ao contrário do que ocorre na DM, mas sim a um algoritmo numérico de gerar novas configurações.

As simulações computacionais geram informações sobre um sistema em nível microscópico. A conversão dessas informações para termos macroscópicos (como pressão, energia interna, coeficientes de transporte, etc.) é feita por meio da mecânica estatística e essas são as grandezas geralmente obtidas nos experimentos. Essa teoria trata de sistemas com vários graus de liberdade e tem como objetivo obter médias de observáveis macroscópicas desses sistemas a partir da Hamiltoniana supostamente conhecida. Assim, a técnica de MC está fundamentada nessa teoria.

Da mecânica estatística do equilíbrio, temos que a média de uma propriedade A ,

no *ensemble* canônico, é dada por:

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_i A_i e^{-\beta E_i}, \quad (3.1)$$

na qual i representa os estados do sistema, p_i é a distribuição de probabilidade de Boltzmann para um sistema em equilíbrio térmico, $\beta = (kT)^{-1}$ na qual $k = 1.38 \times 10^{-23} J/K$ é a constante de Boltzmann, e Z é a função de partição do sistema dada por:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (3.2)$$

No entanto, só é possível calcular essa soma (eq. 3.1), sobre todos os estados, para sistemas muito pequenos ou muito simples. Para o estudo de sistemas reais (mais complexos), uma possível solução é obter a média apenas num subconjunto de estados, apesar disso introduzir necessariamente um erro ao cálculo.

O estimador comumente utilizado para obter $\langle A \rangle$, equação (3.1), é dado por [3]:

$$A_M = \frac{\sum_{\mu=1}^M A_\mu p_\mu^{-1} e^{-\beta E_\mu}}{\sum_{\mu=1}^M p_\mu^{-1} e^{-\beta E_\mu}}; \quad (3.3)$$

na qual a soma agora é sobre apenas um subconjunto de estados μ dos possíveis estados i do sistema. Esse estimador tem a propriedade de que à medida que o número de estados M aumenta, A_M se torna uma estimativa mais acurada de $\langle A \rangle$, e no limite $M \rightarrow \infty$ temos $A_M = \langle A \rangle$. A questão agora é como escolher os estados μ de maneira a se obter a melhor estimativa para $\langle A \rangle$. Se a escolha dos estados μ for feita de forma homogênea no espaço de fase, uma amostragem representativa dele só será obtida considerando-se um número muito grande de estados, o que geralmente será proibitivo em termos do tempo computacional.

Uma boa estratégia é escolher os estados com probabilidade $p_\mu = Z^{-1} e^{-\beta E_\mu}$, ou seja, a própria probabilidade do *ensemble*, no caso o canônico. Dessa forma, o estimador para $\langle A \rangle$, equação (3.3), se torna simplesmente:

$$A_M = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M A_\mu. \quad (3.4)$$

Uma técnica para acelerar a convergência do cálculo das médias é escolher preferencialmente os estados mais importantes, com maior contribuição na soma na equação (3.4). A esse procedimento denomina-se amostragem relevante (*importance sampling*).

Além disso, as configurações geradas pela simulação Monte Carlo seguem uma cadeia de Markov [1,3], isto é, uma seqüência de transições sucessivas de configurações em que o estado futuro depende apenas do estado presente e não dos estados passados. Essa cadeia é construída de maneira que cada configuração ν é atingida a partir da configuração μ , com uma dada probabilidade de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$. Em particular, essas probabilidades devem satisfazer a dois critérios: (1) elas não devem variar no tempo, e (2) devem depender apenas das propriedades dos estados atuais μ e ν , e não de nenhum outro estado que o sistema já tenha passado. Além disso, as probabilidades são normalizadas:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1. \quad (3.5)$$

O processo de Markov é realizado de maneira que após um período suficientemente longo, o sistema, começando de qualquer estado, produzirá uma sucessão de estados que aparecem com probabilidades proporcionais à distribuição de Boltzmann. Para tanto, mais duas condições são impostas à cadeia de Markov: a de ergodicidade e a de reversibilidade microscópica (ou balanço detalhado). A primeira condição se refere à exigência de que seja possível atingir qualquer estado do sistema a partir de qualquer outro estado, num número finito de passos.

Já a condição de balanço detalhado garante que a distribuição de probabilidade gerada após o sistema ter entrado em equilíbrio é proporcional à distribuição de Boltzmann. No equilíbrio, a taxa com que o sistema *entra* e a com que ele *sai* de um estado μ devem ser iguais. Isto é, as probabilidades de transição devem obedecer à:

$$p_{\mu}P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu}P(\nu \rightarrow \mu), \quad (3.6)$$

com a razão entre elas dada por:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} . \quad (3.7)$$

Existe mais de uma maneira de se satisfazer à equação (3.7). No entanto, algumas são mais eficientes que outras na amostragem do espaço de fases. Uma possibilidade que se mostrou bastante eficiente foi a proposta por Metropolis *et al.* em 1953 [47]. Nesse algoritmo as transições de probabilidade são dadas por:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} 1 & \text{se } E_\nu \leq E_\mu \\ \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta\Delta E} & \text{se } E_\nu > E_\mu , \end{cases} \quad (3.8)$$

na qual $\Delta E = E_\nu - E_\mu$.

Do ponto de vista prático, as equações (3.8) estabelecem regras de aceitação e rejeição para as mudanças de configurações do sistema e são elas que caracterizam o algoritmo de Metropolis. Assim, se uma configuração de energia menor for gerada, então ela será sempre aceita. Já se a configuração gerada tiver uma energia maior, a probabilidade dela ser aceita é de $e^{-\beta\Delta E}$ e a de ser rejeitada é de $1 - e^{-\beta\Delta E}$. Ao rejeitar uma nova configuração, o sistema mantém a conformação atual e as modificações posteriores são feitas a partir dela.

Na figura 3.1 a seguir temos uma representação gráfica da probabilidade de aceitar ou rejeitar novas configurações. A área hachurada corresponde às transições aceitas pelo algoritmo de amostragem de Metropolis. Originalmente, Metropolis propôs o algoritmo para o sistema no *ensemble* NVT, no entanto ele pode ser facilmente generalizado para os outros *ensembles*. Apenas deve-se mudar a distribuição de probabilidade para o determinado *ensemble*.

Figura 3.1: Esquema de aceitação e rejeição do algoritmo de Metropolis.

3.1.1 Implementação do método Monte Carlo

O primeiro passo na realização de um cálculo MC, uma vez escolhido o algoritmo a ser utilizado, é escrever um programa computacional que o implemente. Nesse trabalho, como já foi citado anteriormente, o método Monte Carlo foi implementado, em linguagem FORTRAN90, utilizando a estrutura do código SIESTA. Uma possibilidade seria utilizar um programa de simulação MC já disponível na literatura e acoplá-lo ao SIESTA. No entanto, preferimos desenvolver o nosso próprio código, uma vez que isso permitiu um domínio maior sobre a técnica. Assim, algumas subrotinas específicas para o MC foram desenvolvidas e outras subrotinas do SIESTA foram modificadas apropriadamente.

Um algoritmo de simulação Monte Carlo pode ser esquematizado, simplificada-mente, da seguinte maneira:

1. inicia-se a simulação a partir de uma configuração qualquer do sistema, com uma dada energia;
2. altera-se esta configuração (mudança da posição das partículas e/ou do volume do sistema);
3. calcula-se a energia da nova configuração e aplica-se o teste de aceitação. Caso o movimento seja aprovado, a nova configuração é aceita; caso contrário, ela é

rejeitada e a configuração velha mantida;

4. repete-se o procedimento (a partir do item 2) até o fim da simulação.

O esquema apresentado permite, em princípio, realizar simulações MC para diversos sistemas e com diferentes finalidades. No entanto, algumas questões devem ser consideradas numa dada simulação, como por exemplo: qual deve ser o tempo a ser simulado (isto é, número total de passos MC), tanto na fase de termalização quanto de produção; qual configuração inicial a ser usada; como deve ser feito o deslocamento das partículas, etc. As respostas para essas questões são diferentes para cada sistema estudado e muitas vezes são obtidas via o processo de tentativa e erro e baseado na experiência de simulações prévias.

Além disso, a evolução de uma simulação geralmente pode ser dividida em dois estágios. O primeiro é um estágio não estacionário, no qual as configurações geradas não constituem configurações típicas de equilíbrio, e portanto não são utilizadas para o cálculo das médias. Esse período é conhecido como *termalização* ou *equilibração*. Uma maneira simples de observar esse estágio é monitorar os valores instantâneos de grandezas como energia e pressão, e observar o momento em que eles começam a oscilar em torno de valores médios estáticos. A segunda etapa das simulações é o estágio *estacionário* ou *de equilíbrio*, e as médias de interesse são obtidas com as configurações geradas nesse período. Nessa última etapa, a probabilidade média de se encontrar o sistema num particular estado μ é proporcional ao peso de Boltzmann $e^{-\beta E_\mu}$ desse dado estado.

Em relação às configurações iniciais, temos que elas podem ser obtidas de diversas formas: disposição aleatória das partículas dentro da caixa de simulação; configuração de uma rede cristalina ou até mesmo de geometrias obtidas de simulações anteriores. Em diversos casos, a configuração inicial escolhida não é particularmente importante, no entanto uma escolha apropriada pode diminuir o tempo de termalização.

A alteração das configurações também pode ser feita de diversos modos, uma vez que os movimentos numa simulação MC não precisam ser movimentos “físicos”. Ao contrário, numa simulação de Dinâmica Molecular as configurações são alteradas de acordo com as equações de movimento clássicas (equações de Newton). Essa flexibilidade do método MC permite que vários problemas de naturezas diferentes possam ser tratados de forma eficiente.

Uma crítica geralmente feita às simulações MC quando comparadas às de DM é a de que nessa última as coordenadas das partículas são ajustadas simultaneamente, enquanto no MC apenas algumas coordenadas são modificadas num passo. Como consequência, movimentos coletivos não seriam descritos de maneira eficiente no MC, o que poderia afetar a taxa de termalização e até mesmo a descrição das propriedades na fase de produção. Entretanto, no MC implementado no presente trabalho esse problema não ocorre, uma vez que as coordenadas dos átomos são ajustadas simultaneamente e a isso será denominado passo MC.

Apesar da flexibilidade para alterar as configurações dos sistema no MC, as regras dos movimentos devem ser bem estabelecidas. Dessa maneira, no que se refere às mudanças das configurações, várias subrotinas foram desenvolvidas e utilizadas conforme os objetivos de cada simulação. No caso de sistemas moleculares usualmente podemos considerar a aproximação de corpos rígidos² e os possíveis movimentos são: o de translação do centro de massa e o de rotação rígida em torno de algum eixo (x, y, z) .

A translação é feita calculando-se um novo valor para cada uma das coordenadas (x, y, z) do centro de massa da molécula de acordo com as equações:

$$\begin{aligned}x_{i+1} &= x_i + \delta r \xi_1 \\y_{i+1} &= y_i + \delta r \xi_2 \\z_{i+1} &= z_i + \delta r \xi_3 ,\end{aligned}\tag{3.9}$$

²No capítulo 6 discutiremos mais a respeito dessa aproximação de corpos rígidos.

nas quais ξ_j são números aleatórios no intervalo $[-1, 1]$ e δr é o deslocamento máximo (ajustado periodicamente durante a simulação de forma a se obter uma taxa de aceitação em torno de 50%). Para determinar o valor do δr deve-se considerar que se este for muito grande, é provável que a configuração resultante tenha alta energia e portanto não será aceita. Ao contrário, se for muito pequeno, a mudança de energia é pequena e praticamente todos os passos serão aceitos.

A rotação rígida por um ângulo α em torno de um dado eixo é feita sorteando-se um dos eixos (entre x, y ou z) aleatoriamente e, em seguida, aplicando a equação:

$$\alpha_{i+1} = \alpha_i + \delta\theta\xi, \quad (3.10)$$

na qual α_i é um dado ângulo inicial, $\delta\theta$ é o ângulo máximo de rotação e ξ é um número aleatório. Analogamente ao δr , o valor de $\delta\theta$ também é ajustado no decorrer da simulação. Entretanto, vale ressaltar que não existe uma única maneira para o ajuste desses parâmetros, de modo a se obter a taxa de aceitação desejada.

No caso de sistemas atômicos, como para os aglomerados de Silício estudados nesse trabalho, a mudança de configuração é feita modificando-se as coordenadas de cada átomo. Para tanto, utilizamos as equações (3.9) para cada um dos átomos, sendo que agora x_i , y_i e z_i são as coordenadas cartesianas de cada um deles.

Para o teste de aceitação utilizamos o algoritmo de Metropolis, conforme discutido na seção anterior, que tem a variação de energia como termo decisivo na regra de seleção de configurações. O cálculo da energia total do sistema é feito completamente pelo código SIESTA, de acordo com o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (vide capítulo 2). Esse cálculo é o responsável pelo maior tempo computacional da simulação, uma vez que para cada tentativa de mudança de geometria do sistema, a energia total é calculada de forma *ab initio*. O algoritmo foi implementado para comparações de energia obtidas via qualquer um dos funcionais de troca e correlação implementados no SIESTA, inclusive para o metaGGA, sendo a opção desejada

indicada pelo usuário no arquivo de entrada.

Assim, pelo algoritmo de Metropolis, dada uma nova configuração, calcula-se sua energia (E_{i+1}) e a diferença de energia em relação à configuração anterior, isto é, $\Delta E = E_{i+1} - E_i$. Se $\Delta E \leq 0$, então a nova configuração é aceita e torna-se parte da cadeia markoviana. Agora, se $\Delta E > 0$, sorteia-se um número aleatório ξ entre 0 e 1 e compara-se com $e^{-\beta\Delta E}$. Se $\xi > e^{-\beta\Delta E}$, então rejeita-se a nova configuração e a configuração i passa a ser a configuração $i + 1$. Se $\xi \leq e^{-\beta\Delta E}$, a configuração nova é aceita e passa a ser a configuração $i + 1$.

Ao final da simulação MC utiliza-se as configurações geradas para se obter características do sistema como função de distribuição radial e angular, variação dos comprimentos de ligações entre átomos, etc. Além disso, é possível calcular propriedades termodinâmicas, como calor específico e compressibilidade térmica, por meio das médias obtidas durante a fase de equilíbrio. Outras propriedades de interesse, como momento de dipolo para sistemas moleculares, podem ser calculadas durante o decorrer da simulação.

Outro fator importante que se deve analisar numa simulação MC é o gerador de números aleatórios, pois a qualidade da amostragem do algoritmo de Metropolis está diretamente relacionada a esses números. Algumas propriedades que devem ser consideradas no gerador são: uniformidade, aleatoriedade, ausência de correlação sequencial em chamadas sucessivas e periodicidade. Além disso, características computacionais como rapidez e portabilidade também são analisadas. Dentre os geradores disponíveis na literatura optamos, após a realização de alguns testes, pelo gerador denominado `ran2` [48], que será então utilizado nas simulações.

A figura 3.2 a seguir ilustra esquematicamente o algoritmo de simulação do programa MC *ab initio* implementado.

Figura 3.2: Ilustração esquemática do programa MC implementado, no qual os cálculos de energia total são realizados via DFT (calculados no código SIESTA).

3.1.2 Análise dos dados

Após o sistema estar na fase de equilíbrio, as informações disponíveis na simulação sobre o sistema são coletadas para obter os valores médios de grandezas de interesse. Entretanto, é necessário determinar por quanto tempo a simulação deve ser realizada de modo a se obter boas estimativas desses valores (equação 3.4), ou seja, determinar o número total de passos MC da simulação.

As mudanças configuracionais em cada passo MC são pequenas e portanto as configurações sucessivas geradas na simulação são bastante correlacionadas, isto é, estatisticamente dependentes. Assim, para estimar o número total de passos da simulação, deve-se analisar o tempo de correlação τ do sistema. Esse tempo representa o número de passos após o qual uma configuração será estatisticamente independente da anterior e portanto fornecerá informação relevante no cálculo das médias.

Em geral, se uma simulação é realizada num tempo t_{max} (isto é, o total de passos MC), então o número de medidas independentes que se pode obter, após o período de termalização, é da ordem de:

$$n = \frac{t_{max}}{2\tau} . \quad (3.11)$$

O fator 2 aparece para se ter configurações realmente independentes e assim considerarmos um número maior do que o próprio τ ; no caso, o dobro. No entanto, uma prática usual de simulação MC é fazer medidas em intervalos de tempo menores do que o do tempo de correlação. Isso porque, primeiramente, não é possível determinar *a priori* esse tempo e também porque com tempos menores pode-se medir a função de autocorrelação com uma melhor estimativa.

²A denominação tempo de correlação é feita devido ao seu uso original nas simulações DM, na qual um passo de simulação realmente representa um intervalo de tempo real.

A função de autocorrelação não-normalizada³ pode ser expressa como:

$$C(t) = \frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} m(t')m(t' + t) + \\ - \frac{1}{t_{max} - t} \left[\sum_{t'=0}^{t_{max}-t} m(t') \right] \times \left[\sum_{t'=0}^{t_{max}-t} m(t' + t) \right], \quad (3.12)$$

na qual $m(t)$ representa a grandeza analisada e t o passo MC. Para tempos grandes, espera-se que a autocorrelação decaia exponencialmente, por causa da natureza markoviana dos pontos que geram essa função. Além disso, para um tempo muito grande o comportamento da função de autocorrelação se torna ruidoso e esses pontos são desconsiderados na determinação de τ . Entretanto, o ponto exato em que se deve truncar a função pode ter um efeito importante no valor resultante de τ .

O tempo τ é dado idealmente pela integração da função $C(t)$ para todos os tempos:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt. \quad (3.13)$$

Essa equação é válida se existe apenas um tempo de correlação característico do sistema. No entanto, existem situações nas quais identifica-se diferentes tempos τ , correspondentes aos diferentes estados do sistema. Nesses casos, a função de autocorrelação é então dada por:

$$C(t) = \sum_{i \neq 0} c_i e^{-t/\tau_i}, \quad (3.14)$$

e o tempo de correlação total é então:

$$\tau = \sum_{i \neq 0} c_i \tau_i. \quad (3.15)$$

Além disso, análises com relação aos erros das médias também devem ser feitas para simulações MC. Nelas, as principais fontes de erro são o número de passos MC finito considerado na etapa de termalização e na fase seguinte, a de equilíbrio. No

³Para normalizar basta dividir a função pelo seu valor no instante inicial, isto é, $C(0)$.

entanto, o problema da termalização é menos importante do que o de autocorrelação no equilíbrio.

A estimativa do desvio padrão da média é dada por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (m_i - \bar{m})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{1}{n-1}(\overline{m^2} - \bar{m}^2)}; \quad (3.16)$$

na qual consideramos que as amostragens de m são estatisticamente independentes, o que geralmente não ocorre. De fato, pode-se demonstrar que a expressão correta para σ é:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1 + 2\tau/\Delta t}{n-1}(\overline{m^2} - \bar{m}^2)} \quad (3.17)$$

na qual τ é o tempo de correlação e Δt é o intervalo de tempo entre as medidas tomadas.

Claramente, essa equação (3.17) se torna igual a anterior (eq. 3.16) para $\Delta t \gg \tau$. No entanto, o que se tem normalmente é $\Delta t \ll \tau$ e, nesse caso, podemos ignorar o 1 no numerador de (3.17). Além disso, considerando a equação 3.11 e n grande, tem-se:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\tau}{t_{max}}(\overline{m^2} - \bar{m}^2)}, \quad (3.18)$$

que é independente de Δt e portanto o intervalo entre as medidas pode ser escolhido da forma mais conveniente para cada simulação.

Capítulo 4

Aglomerados atômicos e moleculares

Uma das grandes motivações dos estudos de aglomerados é compreender a transição das propriedades individuais dos átomos para o comportamento coletivo de sistemas condensados. Geralmente observa-se que essas propriedades são bastante peculiares nos aglomerados, sendo qualitativamente diferentes das observadas nos seus constituintes isolados e nos sistemas macroscópicos correspondentes.

Os aglomerados (*clusters*) são sistemas que não possuem a composição e geometria bem definidas das moléculas. Eles são agregados finitos de átomos ou moléculas, cuja composição pode ser modificada adicionando-se ou removendo-se as unidades das espécies constituintes. Podemos classificá-los em homogêneos, nos quais as unidades constituintes são da mesma espécie, ou heterogêneos, isto é, compostos por diferentes unidades. Além disso, eles podem ser neutros ou carregados (positiva ou negativamente); sólidos ou líquidos; quimicamente inertes ou reativos. Notavelmente, todas essas propriedades, bem como energia de ligação, estrutura eletrônica, temperatura de fusão, têm uma forte dependência com o tamanho do aglomerado.

Além disso, a força de interação entre os constituintes dos aglomerados pode ser de diferentes tipos: forte atração entre íons carregados com cargas opostas (como nos aglomerados de $NaCl$), atração de van der Waals (por exemplo para Ar e He), ligações químicas covalentes (como no caso do Si), ou ligações metálicas (por exemplo,

aglomerados de Na e Cu). Uma característica interessante dos aglomerados de átomos metálicos com tamanho pequeno é que eles interagem através de forças que são muito mais parecidas com ligações covalentes do que com as forças exercidas pelos elétrons quase livres dos metais em fase condensada (*bulk*).

O ponto de partida para o estudo das propriedades elétricas, magnéticas, óticas ou mecânicas de aglomerados é a determinação de sua estrutura. Dada a composição e tamanho do sistema, deve-se obter a configuração correspondente de menor energia, isto é, o mínimo global da superfície de energia potencial; e eventualmente configurações relacionadas aos outros isômeros (mínimos locais). Para tanto, deve-se combinar cálculos teóricos e medidas experimentais.

A figura 4.1 ilustra um processo teórico de busca pela configuração de menor energia (via técnica de *Simulated annealing*) para um aglomerado de Silício (Si_7). As configurações intermediárias mostradas representam os isômeros identificados durante o processo.

Figura 4.1: Ilustração de um processo de busca do mínimo global de energia para o aglomerado Si_7 . Também são mostrados alguns isômeros (configurações de mínimos locais) do sistema. Figura retirada do trabalho de J. R. Chelikowsky *et al.* [49].

Os métodos experimentais para a produção de aglomerados foram desenvolvidos há algumas décadas, sendo utilizados inicialmente no estudo de sistemas de gases

nobres [50]. De maneira simplificada, o procedimento experimental divide-se em duas etapas: i) produção e ii) identificação dos aglomerados.

Em relação à primeira etapa, eles podem ser produzidos num feixe ultrasônico pulsado (ou de laser) seguido de uma condensação de vapor. Geralmente seu tamanho é determinado num espectrômetro de massa após o sistema passar por um processo de ionização e aceleração. Dentre as técnicas experimentais utilizadas com aglomerados podemos citar: fotofragmentação, dissociação induzida por colisão e espectroscopia fotoeletrônica de íons negativos. O desenvolvimento dessas técnicas permitiu que sistemas com tamanhos e cargas selecionados sejam formados e analisados.

Além disso, no espectro de massa dos aglomerados é possível observar picos maiores para certos tamanhos específicos. Esses picos ocorrem nos ditos “números mágicos”, isto é, correspondem aos aglomerados mais estáveis comparados com os de tamanho próximos. A figura 4.2 mostra o espectro de massa para aglomerados de Sódio e os seus “números mágicos”.

Figura 4.2: Espectro de massa de aglomerados de Sódio, com os “números mágicos” indicados. Figura retirada do trabalho de M. Schmidt *et al.* [51]

No entanto, algumas questões relacionadas aos aglomerados nem sempre podem ser respondidas simplesmente considerando-se os resultados experimentais isoladamente. Para respondê-las de forma mais apropriada, é necessário realizar um estudo teórico desses sistemas. Os objetivos desses estudos são reproduzir de forma confiável os resultados experimentais e também prever outras propriedades não fornecidas nos

experimentos.

Tendo a geometria do aglomerado, uma pergunta que pode ser feita é como o aumento da temperatura (e/ou pressão) influencia nas suas propriedades estruturais e energéticas. Para respondê-la utiliza-se técnicas de simulação computacional como Monte Carlo e Dinâmica Molecular, empregando um modelo teórico escolhido para descrever a interação entre os constituintes. Tradicionalmente, modelos parametrizados (potenciais empíricos e semiempíricos) são utilizados para essa descrição. Entretanto, como esses potenciais geralmente são ajustados para as propriedades do material no estado de fase condensada, não há garantia de que eles serão igualmente adequados no estudo de aglomerados. Principalmente para estudos em que se deseje fazer uma amostragem do espaço de configurações (inclusive considerando uma temperatura finita, diferente do zero absoluto), esses potenciais costumam não ser apropriados na descrição desses sistemas. Dessa maneira, é de extrema importância simulações de primeiros princípios para aglomerados, como as que serão realizadas nesse trabalho.

Antes de apresentarmos os resultados das simulações realizadas, discutiremos brevemente, nas seções a seguir, as propriedades estruturais e termodinâmicas de aglomerados usualmente analisadas em simulações computacionais. Em seguida, faremos uma introdução a respeito das características dos aglomerados de silício e água, estudados nesse trabalho, indicando referências nas quais pode-se obter mais informações acerca desses sistemas.

4.1 Análise de propriedades estruturais

Como já citado, as simulações computacionais (MC ou DM) podem fornecer informações sobre as estruturas e outras propriedades interessantes dos aglomerados. Uma característica usualmente analisada é o grau de rigidez do sistema, medido por meio das flutuações dos comprimentos de ligação entre os átomos (BLF – *Bond-Length*

Fluctuation). Esse é definido por:

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (4.1)$$

na qual N é o número de átomos, r_{ij} a distância entre os átomos i e j , e $\langle \rangle$ denota uma média sobre o *ensemble* durante uma simulação. Essa quantidade (adimensional) é sensível à mudanças estruturais; assim, quando ocorre uma transição de fase o BLF muda bruscamente. Portanto, um gráfico de BLF em função da temperatura pode fornecer uma estimativa da região de temperatura de transição de fase.

Outra propriedade geralmente estudada é a função de distribuição radial, que indica o grau de ordenamento do sistema e que, muitas vezes, pode ser comparada com resultados experimentais obtidos por meio das técnicas de difração de nêutrons e raio-x e espalhamento de raio-x. A função de distribuição radial (RDF), $g(r)$, fornece a probabilidade de se encontrar um par de átomos a uma distância r , relativa à probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade com distribuição totalmente aleatória (isto é, distribuição de um gás ideal). Para o *ensemble* canônico temos essa função de pares definida como [1]:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}, \quad (4.2)$$

na qual $\mathbf{r}_i$ são as coordenadas dos átomos i e ρ é a densidade do sistema. Uma definição equivalente pode ser expressa em termos de médias sobre pares do *ensemble*, isto é:

$$g(r) = \rho^{-2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \rangle = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle. \quad (4.3)$$

Nas nossas simulações calculamos a RDF utilizando os histogramas de distâncias dos pares de átomos i e j , isto é, a função é obtida calculando-se as distâncias entre os átomos para cada configuração e fazendo-se uma média sobre o número total de configurações obtidas na simulação. No entanto, como os sistemas estudados são muito pequenos não normalizamos a função em relação à probabilidade do gás ideal.

Analogamente ao $g(r)$, obtém-se a função de distribuição angular (ADF), considerando a probabilidade de se encontrar três átomos formando um dado ângulo θ .

4.2 Propriedades termodinâmicas

Nessa seção faremos uma análise das mudanças que ocorrem nos aglomerados com a variação da temperatura. Essas mudanças apresentam características peculiares que determinam as propriedades termodinâmicas de sistemas pequenos.

Estritamente falando, mudanças estruturais observadas em aglomerados não podem ser consideradas como uma transição de fase propriamente dita, uma vez que essas só ocorrem no limite macroscópico. Entretanto, o aumento de flutuações indica uma reorganização estrutural relacionada a uma mudança de estado. Nesse trabalho utilizaremos a expressão “transição de fase” para aglomerados considerando esses aspectos, e como sinônimo para o processo de transição entre isômeros distintos.

Dois aspectos importantes estão relacionados com a termodinâmica desses sistemas. O primeiro se refere ao fato de que as transições de fase em sistemas pequenos não ocorrem em uma dada temperatura definida, mas sim ocorrem de forma gradual ao longo de uma faixa de temperatura. Dessa maneira, existem bandas de temperatura e pressão nas quais duas ou mais estruturas do aglomerado podem coexistir dinamicamente. O segundo aspecto é que as propriedades termodinâmicas estão diretamente relacionadas ao tamanho do sistema. Além disso, devido ao tamanho finito do aglomerado, as quantidades termodinâmicas obtidas em diferentes *ensembles*, por exemplo canônico ou microcanônico, podem ser diferentes.

Experimentalmente, o estudo das transições de fase de aglomerados é feito usualmente por meio de duas maneiras: (1) análise da mudança de alguma propriedade física ao longo da faixa de transição, como por exemplo as mudanças nos padrões de difração de raio-x; (2) medida da curva calórica $E = E(T)$, isto é, a energia interna E

do aglomerado em função da temperatura T .

Análises de difração eletrônica e de raio-x e técnicas de nanocalorimetria têm sido utilizadas para o estudo de fusão de aglomerados depositados em substratos [52]. No entanto, os métodos de difração citados não podem ser aplicados para o caso de aglomerados livres e com massa selecionada em vácuo, devido basicamente à duas razões: a primeira é que não se conhece método de medir temperatura nesse caso; e segundo porque a densidade dos aglomerados com massa selecionada é muito baixa e portanto é extremamente difícil coletar um sinal de difração nesse caso. Já os experimentos de calorimetria foram realizados tanto para aglomerados depositados em substratos [53] quanto para aglomerados livres [51, 54].

Nos estudos teóricos de transição de fase de aglomerados o que se observa geralmente são características como: pico no gráfico de calor específico em função da temperatura; uma diminuição abrupta do número de coordenação médio e aumento repentino nas flutuações dos comprimentos de ligações entre os átomos (BLF).

A figura 4.3 mostra um gráfico de calor específico (à esquerda) e do BLF (à direita), ambos em função da temperatura, para um aglomerado de Argônio (Ar_{57}). Neles podemos observar o pico no gráfico de $c(T)$ e o aumento abrupto no do $\text{BLF}(T)$ correspondentes à faixa de temperatura da transição de fase.

Figura 4.3: Ilustração de características observadas em transições de fase: gráfico do calor específico (à esquerda) e do BLF (à direita), ambos em função da temperatura, para o aglomerado Ar_{57} . Figura retirada do trabalho de D. D. Frantz [55].

Também podemos citar algumas diferenças entre as transições de fase que ocorrem nos sistemas em fase condensada (*bulk*) e nas dos aglomerados. Nesse último caso temos que:

1. o ponto de fusão geralmente diminui e depende fortemente com o tamanho e estrutura do sistema;
2. o calor latente é menor, e isso pode ser entendido, por exemplo, notando que o desordenamento em uma superfície requer menos energia do que para desordenar átomos mais internos;
3. como já dito, a transição não ocorre num ponto definido, mas sim numa faixa de temperatura.

Todas essas características também ocorrem no fenômeno de isomerização de aglomerados. De fato, o derretimento de pequenos sistemas pode ser considerado como sinônimo de uma transição entre isômeros associados à distintas configurações nucleares.

4.2.1 Estimativa de T_m na aproximação harmônica

Uma maneira simples de estimar teoricamente a temperatura de transição de fase T_m é utilizando a probabilidade de um dado mínimo local (isômero) ocorrer, que está diretamente relacionada com a sua função de partição. A idéia é obter a temperatura na qual a probabilidade de ocorrência de dois isômeros diferentes na SEP seja a mesma. Na figura 4.4 ilustramos esquematicamente a SEP com os diferentes isômeros (s e s').

A seguir demonstramos como obter essa temperatura. Dado um aglomerado de tamanho N e considerando que o acoplamento entre os modos vibracionais e rotacionais pode ser desprezado, a função partição total do mínimo s pode ser fatorada como:

$$Z_s = Z_s^{tr} Z_s^{rot} Z_s^{vib} \quad (4.4)$$

Figura 4.4: Ilustração de uma SEP com dois isômeros distintos, s e s' , com energias E_s e $E_{s'}$, respectivamente. A temperatura de transição de fase é obtida quando a probabilidade de ocorrência dos dois isômeros for a mesma.

na qual Z_s^{tr} e Z_s^{rot} são as funções de partição relacionada à translação do centro de massa e movimento de rotação rígido, respectivamente, e Z_s^{vib} está relacionada aos movimentos vibracionais em torno do mínimo s .

Para pequenas oscilações podemos considerar a aproximação harmônica e escrever a energia potencial do sistema em termos dos modos normais de vibração (coordenadas $\xi_{s,i}$), isto é,

$$U = E_s^0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\kappa} \omega_{s,i}^2 \xi_{s,i}^2, \quad (4.5)$$

na qual $\omega_{s,i}$ são as frequências associadas aos κ modos normais (sendo $\kappa = 3N - 6$) e E_s^0 é a energia do mínimo s . Assim, nessa aproximação, a função de partição vibracional é dada por:

$$Z_s^{vib} = e^{-\beta E_s^0} \prod_{i=1}^{\kappa} \left(\frac{kT}{\hbar \omega_{s,i}} \right). \quad (4.6)$$

Para as outras funções temos as seguintes expressões:

$$Z_s^{tr} = V \left(\frac{MkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}; \quad (4.7)$$

$$Z_s^{rot} = \left(\frac{2\pi kT \bar{I}_s}{\hbar^2} \right)^{3/2}; \quad (4.8)$$

nas quais k é a constante de Boltzmann, V é o volume da caixa na qual o aglomerado está contido, M é a sua massa e $\bar{I}$ é a média geométrica dos momentos principais de inércia (I_i , $i = 1, 3$) de s , isto é, $\bar{I}_s = (I_1 I_2 I_3)^{1/3}$.

Considerando agora que cada mínimo s possui um número n_s de isômeros equivalentes por permutação, temos que n_s é dado por $n_s = 2N!/h_s$ para aglomerados homogêneos, sendo h_s a ordem do grupo de simetria ao qual o mínimo s pertence. A probabilidade p_s do sistema estar nesse mínimo é então expressa como:

$$p_s = \frac{n_s Z_s}{Z} = \frac{n_s \bar{I}_s^{3/2} e^{-\beta E_s^0} (\prod_i^\kappa \omega_{i,s})^{-1}}{\sum_{j=1}^{M_{min}} n_j \bar{I}_j^{3/2} e^{-\beta E_j^0} (\prod_i^\kappa \omega_{i,j})^{-1}}, \quad (4.9)$$

na qual M_{min} representa o número de mínimos possíveis.

A razão de probabilidade entre dois mínimos, s e s' , será dada por:

$$\frac{p_{s'}}{p_s} = \frac{n_{s'}}{n_s} e^{-\beta(E_{s'}^0 - E_s^0)} \left(\frac{I_{s'}}{I_s} \right)^{3/2} \left(\frac{\prod_i^\kappa \omega_{i,s}}{\prod_i^\kappa \omega_{i,s'}} \right). \quad (4.10)$$

Finalmente, utilizando as equações acima e igualando $p_{s'}$ a p_s , temos que a temperatura de transição de fase entre esses dois mínimos é:

$$T_m = \frac{\Delta E}{k} \left[\ln \left(\frac{n_{s'}}{n_s} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{I_{s'}}{I_s} \right) + \ln \left(\frac{\prod_i^\kappa \omega_{i,s}}{\prod_i^\kappa \omega_{i,s'}} \right) \right]^{-1}, \quad (4.11)$$

na qual $\Delta E = E_{s'}^0 - E_s^0$. Essa temperatura pode ser vista como um limiar acima da qual o isômero s' passa a ser mais provável do que o s , enquanto para temperaturas abaixo de T_m o último é o mais provável.

A equação (4.11) será utilizada no estudo da isomerização de aglomerado de Silício, que será apresentado no próximo capítulo.

4.3 Aglomerados atômicos de Silício

Vários trabalhos foram feitos com aglomerados semicondutores, particularmente os de Silício, devido ao seu interesse em física da matéria condensada e de um possível potencial em aplicações industriais. Por exemplo, uma aplicação seria a produção de filmes amorfos a partir da deposição de aglomerados em substratos, ou a produção de materiais com propriedades específicas incorporando aglomerados em uma matriz.

Diversos estudos teóricos [56–61] e experimentais [62–65] envolvendo aglomerados neutros e iônicos de silício foram feitos nas últimas décadas, abrangendo estruturas pequenas (2 átomos) e médias (da ordem de 70 átomos). Em particular, a investigação dos sistemas pequenos é interessante e importante uma vez que os aglomerados maiores podem fragmentar em unidades menores.

Os aglomerados pequenos de Silício possuem uma grande variedade de estruturas, sendo bastante diferentes das do Carbono (que são mais abertas) e mais similares com as do Germânio. Uma característica desse sistema é que suas ligações entre os átomos são covalentes e fortemente direcionais.

Vários modelos de potenciais semiempíricos foram desenvolvidos para o estudo de simulações do Silício em fase condensada, como o de Tersoff [66] e o de Stillinger-Weber [67]. No entanto, esses estudos mostraram que é difícil, se não impossível, construir um único modelo teórico que descreva corretamente os diferentes tipos de ligação química para os diversos arranjos atômicos, isto é, a fase cristalina, a amorfa, a líquida, etc. Geralmente, os modelos empíricos descrevem bem apenas configurações similares às utilizadas na parametrização.

No caso de aglomerados o desenvolvimento de potenciais é ainda mais complicado, uma vez que geralmente os ajustes são feitos com as propriedades do sistema na fase cristalina. Assim, os potenciais empíricos serão mais adequados no caso dos aglomerados maiores e raramente para os pequenos. Entretanto é difícil determinar com precisão a partir de qual tamanho ele passa a ser válido, sendo necessário realizar comparações com dados experimentais e com cálculos *ab initio*.

Os experimentos com aglomerados de Silício iniciaram-se com o trabalho de Honig [68] na década de 50, no qual ele detectou sistemas com dois a sete átomos (Si_{2-7}) no vapor de silício líquido, utilizando técnicas de espectroscopia de massa. Posteriormente, os avanços nas técnicas experimentais permitiram a formação de aglomerados com tamanho e carga selecionados. Dentre as técnicas utilizadas temos: *photodeta-*

chment de íons negativos [69]; estudos de duplo-fóton ionização [70] e da reatividade química [71, 72]; dissociação induzida por colisão [73] e fotofragmentação de íons positivos e negativos [62, 74].

Experimentalmente, o foco maior dos estudos é nos aglomerados iônicos de Si_n . Em particular, os aglomerados carregados positivamente Si_n^+ com até 70 átomos aparentam ser menos reativos do que a superfície de silício [64] e de acordo com estudos de dissociação por colisão induzida, esses aglomerados dissociam liberando mais as espécies Si_6 e Si_{10} .

Com relação às estruturas, existe uma grande correlação entre a geometria dos sistemas neutros e a dos carregados, sendo geralmente a mesma em ambos os casos. Uma exceção bem conhecida é o caso do Si_6 que apresenta uma estrutura tetraédrica *bicapped* (C_{2v}) quando carregado negativamente, Si_6^- , diferente da geometria do aglomerado neutro (grupo de simetria D_{4h}).

Dentre os aglomerados pequenos observa-se que os mais estáveis são os com 4, 6, 7 e 10 átomos [75], isto é, esses são os “números mágicos” para o Si. A abundância dos sistemas neutros pode ser refletida na intensidade de cada aglomerado iônico no espectro de massa de fotoionização. Além disso, as estruturas obtidas teoricamente por diferentes métodos para esses aglomerados foram confirmadas experimentalmente, com exceção do caso Si_5 . A geometria prevista teoricamente para o estado fundamental é um triângulo (C_{2v}) para o Si_3 , rômica (D_{2h}) para o Si_4 , bi-piramidal (D_{3h}) para o Si_5 , bipirâmide tetragonal (D_{4h}) e bipirâmide pentagonal (D_{5h}) para o Si_6 e Si_7 , respectivamente.

No caso do Si_5 há alguns indícios experimentais indiretos que confirmam a estrutura D_{3h} como a mais estável. Um deles é que essa é a estrutura dos aglomerados carregados, tanto positiva quanto negativamente [62, 76]. Outro é que o potencial de ionização determinado experimentalmente [65] está em acordo com essa geometria. Teoricamente, diversos trabalhos também obtêm essa estrutura para o mínimo global

de energia [57, 59, 76, 77].

Outra característica interessante desses sistemas é que analisando as estruturas dos aglomerados pequenos (Si_{3-7}) observa-se que cada Si_n pode ser obtido a partir do aglomerado menor Si_{n-1} adicionando-se um átomo Si num sítio de ligação apropriado.

Uma outra maneira de se comparar resultados teóricos e experimentais é por meio da análise dos modos vibracionais. Um trabalho importante nesse aspecto é o de Jarrold *et al.* [78], no qual eles obtiveram o espectro Raman de alguns aglomerados de silício isolados numa matriz de N_2 e a partir desses dados deduziram as frequências vibracionais para o estado fundamental dos sistemas neutros com quatro, seis e sete átomos. Esse trabalho obteve a primeira evidência experimental de que esses aglomerados se organizam em estruturas compactas e não em formas microcristalinas.

No próximo capítulo estenderemos a discussão em relação aos aglomerados de Silício e mostraremos os resultados das simulação Monte Carlo *ab initio* realizadas para esse sistema.

4.4 Aglomerados moleculares de água

A água é a substância mais abundante no nosso planeta e o principal constituinte dos organismos vivos. Assim, o estudo de suas propriedades e características é de grande interesse em diversas áreas de pesquisa, como química, biologia, física, astrofísica e outras.

Na tentativa de se obter um conhecimento em nível molecular dos fenômenos químicos e físicos da água, vários modelos para o potencial de interação entre as moléculas desse sistema foram propostos. No entanto, muitas questões continuam sendo debatidas, tanto em nível teórico quanto experimental. Uma dessas considerações é como as ligações de hidrogênio se organizam na água líquida.

O estudo dos aglomerados de água isolados pode fornecer informações impor-

tantes sobre as ligações de hidrogênio e de como as moléculas se organizam. Dessa forma, o estudo detalhado desses sistemas contribui com o entendimento de diversos problemas incluindo a estrutura da fase condensada, solvatação e transferência de próton. Além disso, vários fenômenos da química atmosférica ocorrem em aglomerados de água.

O protótipo para a ligação de hidrogênio é encontrado entre duas moléculas de água, o dímero de água $(\text{H}_2\text{O})_2$. A estrutura do dímero foi estabelecida por um experimento de espectroscopia ressonante utilizando um feixe molecular (espectroscopia de microondas) [79] e confirmada por diversos estudos teóricos de primeiros princípios [80, 81].

A estrutura correspondente ao mínimo global do dímero tem simetria pertencente ao grupo C_s e a ligação de hidrogênio é praticamente linear. Utilizando-se operações de permutação e inversão, obtém-se oito estruturas equivalentes [82] que envolvem a troca dos átomos de hidrogênio (porém sem trocá-los nos monômeros), incluindo rearranjos que trocam as moléculas doadoras e receptoras. Além disso, foram discutidos teoricamente dez diferentes estados de transição para o dímero que estão associados aos caminhos que conectam, na SEP, as oito formas [83].

O interesse no dímero também é motivado pelo fato de que para ele pode-se aplicar diversos métodos teóricos e a partir desses estudos verificar as limitações dos métodos para sistemas que contenham ligações de hidrogênio. Além disso, esse é o menor sistema que se pode estudar a competição entre os movimentos intramoleculares e intermoleculares, sendo então um protótipo para sistemas maiores. Portanto, os trabalhos teóricos e experimentais dos aglomerados de água não estão relacionados somente ao entendimento desses sistemas individualmente, mas são também uma ferramenta para um entendimento melhor e mais preciso do sistema em fase condensada. No capítulo 6 discutiremos sobre as simulações computacionais realizadas com o dímero, mostrando as dificuldades e limitações encontradas. Além disso, propomos uma

nova metodologia para simulações de sistemas aquosos.

Capítulo 5

Aplicações I: Aglomerados de Silício

Nesse capítulo apresentaremos os resultados das simulações Monte Carlo *ab initio* para aglomerados de Silício com cinco átomos, (Si_5), obtidos utilizando a metodologia desenvolvida.

Além dos aspectos já mencionados no capítulo anterior sobre aglomerados de Silício que os tornam um sistema interessante para simulações à temperatura finita, outra motivação para a escolha do Si foi o fato de que os cálculos de diagrama de fase desse sistema em fase condensada, utilizando a DFT com diferentes funcionais de energia de troca e correlação, E_{xc} , fornecem resultados distintos.

O trabalho de Sugino e Car [84] com simulações de Car-Parrinello em conjunto com DFT na aproximação local para E_{xc} (LDA) calculou uma temperatura de transição da fase do $\text{Si}_{\text{diamante}}$ (*bulk*) para a fase líquida, $\text{Si}_{\text{líquido}}$, de 1350 K ; sendo o valor experimental 1685 K [85]. O trabalho posterior de Alfè e Gillan [86] mostrou que o funcional GGA melhora o cálculo dessa temperatura de transição, obtendo $T_m = 1492\text{ K}$; no entanto esse valor ainda não é bom quando comparado ao experimental. Portanto, surge uma questão interessante que é saber como a aproximação metaGGA descreve essa transição de fase. Num trabalho recente de Wang *et al.* [87] é mencionado que utilizando o metaGGA (TPSS) a temperatura de transição encontrada melhora em relação aos outros funcionais e se aproxima bastante do valor experimental. Entretanto

não foi publicado até o momento a descrição do procedimento adotado no cálculo, bem como o valor explícito da temperatura utilizando a aproximação metaGGA.

Dessa forma, um dos objetivos das simulações MC com os aglomerados de Silício é observar o comportamento estrutural e energético deles em função da temperatura e estabelecer uma possível seqüência para as temperaturas de transição de fase considerando diferentes funcionais E_{xc} (LDA, GGA e metaGGA). Mesmo sabendo das diferenças já citadas entre aglomerados e sistemas em fase condensada, é interessante observar o comportamento dos funcionais na obtenção de temperaturas de transições de fase e futuramente comparar com o caso do sistema em fase condensada.

A escolha do aglomerado com cinco átomos está relacionada com o fato dele ser um sistema dito de camada fechada, isto é, os últimos orbitais Kohn-Sham estão completamente preenchidos. Nessa classe de sistemas a convergência dos cálculos de estrutura eletrônica é obtida mais rapidamente quando comparada com os de camada aberta. Isso permitiu que, dado o tempo disponível para a realização do trabalho, as simulações desse aglomerado fossem factíveis, possibilitando uma análise mais detalhada dos resultados.

Na seção a seguir apresentaremos os parâmetros relevantes em relação aos cálculos de energia total dos sistemas. Em seguida, na seção 5.2, mostraremos as simulações realizadas com o Si_5 para as temperaturas 1500 K, 1800 K, 2000 K, 2200 K, 2800 K e uma estimativa da temperatura de transição de fase T_m baseada em análises das propriedades obtidas via simulação. Na seção 5.3, faremos uma caracterização geométrica, energética e do espectro vibracional para os isômeros identificados no decorrer das simulações. Por fim, na seção 5.7, obteremos uma estimativa teórica de T_m baseado no que foi comentado na seção 4.2 do capítulo anterior.

5.1 Parâmetros dos cálculos de energia total

Na metodologia implementada e utilizada nesse trabalho, a energia total de cada configuração correspondente a um passo MC é calculada utilizando a DFT. Esses cálculos são realizados pelo código SIESTA e são os principais responsáveis pelo tempo computacional das simulações.

De modo a reduzir esse tempo, foi necessário otimizar os parâmetros computacionais relacionados ao cálculo de estrutura eletrônica, sem diminuir a acurácia desejada. Como o algoritmo de Metropolis baseia-se em diferenças de energia de configurações distintas do sistema, definimos um critério de tolerância para os parâmetros computacionais baseado nessa grandeza. Dessa forma, a modificação da diferença de energia entre duas configurações α e β do sistema calculada considerando parâmetros convergidos ($\Delta E_0 = E_0^\alpha - E_0^\beta$) e otimizados ($\Delta E_i = E_i^\alpha - E_i^\beta$) deve ser menor do que 5 meV . Isto é,

$$\Delta = |\Delta E_i - \Delta E_0| < 5 \text{ meV}. \quad (5.1)$$

Esse critério foi estabelecido baseado no fato de que para as temperaturas simuladas, o termo $k_B T$ é da ordem de $0,2 \text{ eV}$ e portanto bastante superior a nossa tolerância.

Um parâmetro computacional importante a ser determinado é o tamanho da caixa de simulação (supercélula), que no caso tinha uma forma cúbica. O tamanho da supercélula foi definido considerando que o aglomerado deve ter interações desprezíveis com suas réplicas¹. Como a maior ligação entre os átomos de Silício, no caso do Si_5 , é da ordem de $3,08 \text{ \AA}$ e considerando o alcance da base (utilizada para descrever as funções de Kohn-Sham), usamos uma supercélula cúbica de lado $15 \text{ \AA}$ de modo a garantir a condição citada. Para confirmarmos se o tamanho da caixa estava adequado, realizamos alguns testes com diferentes lados de caixa e analisando aspectos energéticos, estruturais e o tempo computacional, concluimos que essa dimensão da

¹O programa SIESTA utiliza condições periódica de contorno para o cálculo de energia.

caixa é satisfatória.

Em relação à amostragem da zona de Brillouin apenas o ponto Γ foi utilizado, por se tratar de um sistema que não possui periodicidade, ao contrário do que ocorre num sólido. No cálculo das grandezas feitas no espaço real utilizamos uma energia de corte de $200 Ry$ para determinar o espaçamento entre os pontos da malha, na qual as funções de onda eletrônica e a densidade são projetadas. Assim, dado o tamanho da caixa, a malha é discretizada em $128 \times 128 \times 128$ pontos.

As matrizes densidade, ρ^{in} e ρ^{out} , do ciclo autoconsistente para a resolução das equações de Kohn-Sham, são misturadas de acordo com o esquema de Pulay [88, 89], conforme a expressão:

$$\rho_{in}^{n+1} = \alpha \bar{\rho}_{out}^n + (1 - \alpha) \bar{\rho}_{in}^n, \quad (5.2)$$

na qual os valores de $\bar{\rho}_{out}^n$ e $\bar{\rho}_{in}^n$ são construídos a partir de N iterações anteriores, dados por:

$$\bar{\rho}_{out/in}^n = \sum_{i=1}^N \beta_i \rho_{out/in}^{(n-N+i)}. \quad (5.3)$$

Nos nossos cálculos utilizamos $N = 3$ e $\alpha = 0, 1$. Os valores de β_i são obtidos minimizando a distância entre $\bar{\rho}_{out}^n$ e $\bar{\rho}_{in}^n$. Nesse trabalho, o critério de auto-consistência é atingido quando a diferença entre cada elemento das matrizes ρ^{in} e ρ^{out} for menor do que 5×10^{-4} .

Outro aspecto importante relacionado à qualidade dos resultados é o conjunto de funções de base utilizado na descrição dos orbitais Kohn-Sham. Uma característica importante do programa SIESTA é que ele utiliza como conjunto de bases uma combinação linear de orbitais atômicos numéricos. Nos nossos cálculos usamos uma base dita duplo- ζ (isto é, duas funções radiais para cada momento angular referentes aos elétrons de valência) mais uma função de polarização, sendo então denominada DZP. O maior alcance (raio de corte) da base duplo- ζ é de $4,0 \text{ \AA}$ aproximadamente, e de $2,4 \text{ \AA}$ para a função de polarização. Para pontos após os raios de corte, a função é

ajustada conforme proposta apresentada no trabalho de J. Junquera *et al.* [90].

Na otimização das geometrias via o método de Gradiente Conjugado alteramos a energia de corte que controla o espaçamento da malha real para $300 R_y$ e o critério de convergência da matriz densidade para 1×10^{-4} , para aumentar o nível de cálculo de estrutura eletrônica. Além disso, o critério de convergência das forças nesse caso é dado por $0,015 eV/\text{\AA}$. Os outros parâmetros computacionais foram os mesmos já mencionados.

5.2 Simulações Monte Carlo: Si₅

A aplicação inicial da metodologia implementada de Monte Carlo *ab initio* foi o estudo de aglomerados de Silício em função da temperatura, para diferentes funcionais de energia de troca e correlação (LDA, GGA PBE, metaGGA TPSS). Além de analisar diferenças nas características dos sistemas em função de E_{xc} , pretendemos determinar a faixa de temperatura correspondente ao processo de isomerização do Si₅.

As simulações MC foram iniciadas a partir de uma geometria próxima à de mínimo global, proposta na literatura [57, 59], de modo a diminuir o período de termalização. A figura 5.1 ilustra essa configuração, que será caracterizada mais adiante (na seção 5.3). Em média, foram feitos 40000 passos Monte Carlo para cada uma das simulações, nas quais consideramos o sistema isolado e sujeito a uma dada temperatura constante². Outro ponto a se destacar é que, no decorrer das simulações, o deslocamento máximo de cada átomo foi ajustado periodicamente de modo que a taxa de aceitação oscilasse em torno de 50%.

Iniciamos as simulações do aglomerado Si₅ à temperatura $T = 1500 K$. A figura 5.2 ilustra a variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, na aproximação para E_{xc} LDA. Para os outros funcionais estudados,

²Uma discussão sobre o número total de passos MC nas simulações será apresentada mais adiante.

Figura 5.1: Ilustração da configuração inicial utilizada na simulação do Si_5 .

o comportamento desse gráfico é análogo ao do caso LDA. Portanto, com o intuito apenas de facilitar a leitura, eles serão apresentados no apêndice A (gráficos A.1 e A.2).

Figura 5.2: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 1500\text{ K}$; na aproximação para E_{xc} LDA.

Observamos nesse gráfico apenas um patamar de energia, em torno do qual ela flutua. Esse comportamento está associado às flutuações dos comprimentos de ligações entre os átomos apenas da configuração de mínimo global de energia (fig. 5.1). Assim, nenhum outro mínimo local foi identificado no decorrer dessa simulação.

Para observar as mudanças estruturais ocorridas durante a simulação, graficamos a função de distribuição radial (RDF) e de distribuição angular (ADF) para cada um dos funcionais E_{xc} , ilustrados nas figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Essas funções foram obtidas a partir das considerações feitas no capítulo 4. No caso da RDF, observamos que não há diferença significativa entre as aproximações para E_{xc} . Além disso, nota-se que os picos, em torno de 2,3 e 3,0 Å correspondem aos valores característicos da geometria de referência (mínimo global), sendo que as flutuações dos comprimentos de ligação durante a simulação ocasionam o alargamento desses.

Figura 5.3: Função de distribuição radial para as três aproximações de E_{xc} utilizadas, obtidas das simulações à $T = 1500\text{ K}$.

Já na ADF é possível notar uma diferença maior entre o LDA e os demais funcionais. Observando as configurações geradas durante as simulações, notamos que no caso LDA os valores das flutuações dos comprimentos de ligação são um pouco maiores do que para os outros dois funcionais. Essa característica pode ser uma possível explicação para a diferença encontrada no primeiro pico, em torno de 50° . Da mesma forma que na RDF, os picos na ADF correspondem aos ângulos característicos da geome-

Figura 5.4: Função de distribuição angular para as três aproximações de E_{xc} , obtida das simulações à $T = 1500\text{ K}$.

tria de menor energia. Portanto, esse é mais um indicativo de que nessa temperatura regiões da superfície de energia potencial associadas à outros mínimos locais não são acessadas.

Analisando os resultados obtidos nas simulações seguintes, à $T = 1800\text{ K}$, observamos que o gráfico de variação de energia total (ilustrado pelo caso LDA na fig. 5.5) apresenta um comportamento diferente do da figura 5.2. Agora é possível observar um novo patamar, de mais alta energia, em torno do qual a energia também flutua; o que pode indicar a presença de outro isômero. No caso LDA, esse patamar aparece mais evidentemente no intervalo de passos entre 10000 e 16500, aproximadamente. Para os outros funcionais também foi observado a presença desse segundo patamar (os gráficos estão apresentados no apêndice A, nas figuras A.3 e A.4).

Observando as configurações do patamar de mais alta energia notamos uma estrutura diferente da ilustrada na figura 5.1. Para assegurarmo-nos de que não seria

Figura 5.5: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 1800\text{ K}$; na aproximação para E_{xc} LDA.

apenas uma flutuação desse mínimo, otimizamos algumas geometrias correspondentes ao patamar de mais alta energia, via o método de Gradiente Conjugado (GC). Concluímos que essas representam um outro mínimo local, que não possui operações de simetria além da identidade, portanto pertencente ao grupo pontual C_1 . A figura 5.6 ilustra a configuração desse outro mínimo e sua caracterização mais detalhada será apresentada na seção 5.3.

Figura 5.6: Ilustração da configuração do mínimo local identificada durante as simulações MC para o aglomerado Si_5 .

A ocorrência desse outro mínimo local também pode ser constatada nos gráficos de distribuição radial (fig. 5.7) e angular (fig. 5.8), com o surgimento de novos picos, em torno de $4,2\text{ \AA}$ na RDF e de 120° na ADF. Além disso, é possível observar uma

Figura 5.7: Função de distribuição radial para as três aproximações de E_{xc} utilizadas, obtidas das simulações à $T = 1800$ K.

Figura 5.8: Função de distribuição angular para as três aproximações de E_{xc} , obtidas das simulações à $T = 1800$ K.

diminuição na altura (associada à ocorrência) dos picos correspondentes à estrutura de mínimo global nesses gráficos. Também notamos para essa temperatura uma maior diferença no comportamento entre cada um dos funcionais de E_{xc} . Uma possível razão para isso é que a amostragem dos diferentes isômeros no espaço de fase não seja a mesma nas três simulações realizadas à $T = 1800\text{ K}$.

Para as simulações à $T = 2000\text{ K}$ notamos uma maior ocorrência do outro mínimo local, que pode ser evidenciada no gráfico de variação da energia total (figura 5.9), ilustrado pelo caso LDA. Nesse gráfico é possível observar uma alternância mais freqüente entre os dois patamares correspondentes aos dois mínimos. Nas simulações dos outros funcionais também foi observado esse comportamento (gráficos apresentados no apêndice A, nas figuras A.5 e A.6).

Figura 5.9: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 2000\text{ K}$; na aproximação LDA.

As figuras 5.10 e 5.11 mostram a função de distribuição radial e angular, respectivamente, obtidas nas simulações à essa temperatura ($T = 2000\text{ K}$). Na ADF percebe-se uma diferença maior entre o funcional GGA e os outros; provavelmente

Figura 5.10: Função de distribuição radial para as três aproximações de E_{xc} , obtidas das simulações à $T = 2000$ K.

Figura 5.11: Função de distribuição angular para as três aproximações de E_{xc} , obtidas das simulações à $T = 2000$ K.

devido à mesma consideração feita anteriormente para $T = 1800\text{ K}$, relacionada à diferença da amostragem da SEP. Analogamente ao observado anteriormente, o pico na RDF em torno de $2,3\text{ Å}$ diminuiu de intensidade comparado com o de $T = 1500\text{ K}$ e o segundo pico, em torno de $3,0\text{ Å}$ já não é tão bem definido como para as temperaturas inferiores, principalmente para a aproximação de E_{xc} GGA.

A fim de confirmarmos o comportamento estrutural do sistema para temperaturas mais altas, nas quais espera-se uma ocorrência maior do outro isômero detectado, simulamos o sistema à temperatura de 2200 K para os funcionais de E_{xc} GGA e metaGGA, e à $T = 2800\text{ K}$ para o LDA. Nessas simulações constatamos, como esperado, uma frequência maior de aparecimento do mínimo local C_1 , como pode-se notar no gráfico da variação da energia em relação ao valor médio, apresentado na figura 5.12 para o funcional GGA (o gráfico correspondente para o metaGGA e o do LDA à $T = 2800\text{ K}$ encontram-se no apêndice A, nas figuras A.7 e A.8, respectivamente).

Figura 5.12: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 2200\text{ K}$; na aproximação GGA.

Analogamente ao observado nas simulações à $T = 2000\text{ K}$, nos gráficos de distri-

buição radial e angular de $T = 2200\text{ K}$ (figuras 5.13 e 5.14, respectivamente) é possível observar picos correspondentes às características geométricas do segundo isômero (C_1). Também nota-se a diminuição da intensidade do primeiro pico, em torno de $3,0\text{ Å}$ e uma menor definição dos picos e vales da função de distribuição radial. Essas características estão associadas a uma mudança estrutural do sistema, isto é, ao processo de isomerização.

Figura 5.13: Funções de distribuição radial obtidas das simulações à $T = 2200\text{ K}$ para os funcionais de E_{xc} GGA e metaGGA, e à $T = 2800\text{ K}$ para o LDA.

No caso da simulação realizada com o sistema à $T = 2800\text{ K}$ observamos que além dos isômeros já mencionados, outro mínimo local da SEP do sistema também é acessado. Esse mínimo tem simetria pertencente ao grupo pontual C_{2v} e sua geometria está ilustrada na figura 5.15. Observamos também que para essa temperatura há uma grande alternância entre os isômeros D_{3h} e C_1 , isto é, o sistema consegue acessar mais facilmente a região no espaço de fase correspondente à esses mínimos.

Por último, realizamos simulações MC clássicas considerando o potencial de interação entre os átomos o de Tersoff [66] (potencial empírico). O código computacional

Figura 5.14: Funções de distribuição angular obtidas das simulações à $T = 2200\text{ K}$ para os funcionais de E_{xc} GGA e metaGGA, e à $T = 2800\text{ K}$ para o LDA.

Figura 5.15: Ilustração da configuração do mínimo local com simetria C_{2v} , que aparece na simulação do Si_5 à $T = 2800\text{ K}$, para o funcional LDA.

utilizado nesse caso foi o SICOV (*Simulation of Covalent Materials/Monte Carlo*), desenvolvido por P. Venezuela *et al.* [91]. Realizamos 100000 passos MC no período de termalização e 160000 passos para a fase de equilíbrio. O tamanho da caixa de simulação, a configuração inicial e as mudanças de configurações realizadas foram as mesmas das simulações MC *ab initio*. Nas figuras 5.16 e 5.17 ilustramos as funções de distribuição radial e angular para essas simulações, feitas com diferentes temperaturas.

Observamos nesses gráficos um comportamento muito distinto dos obtidos nas simulações MC *ab initio*. Além disso, observando as configurações geradas, notamos a presença de estruturas que não são apenas flutuações dos isômeros com simetrias

Figura 5.16: Funções de distribuição radial obtidas das simulações MC clássicas (potencial de Tersoff) à diferentes temperaturas.

Figura 5.17: Funções de distribuição angular obtidas das simulações MC clássicas (potencial de Tersoff) à diferentes temperaturas.

D_{3h} , C_1 e C_{2v} . Esse é um típico caso em que um potencial empírico, ajustado para o sistema em fase condensada (*bulk*), não é apropriado no estudo de situações distintas às quais ele foi parametrizado.

5.2.1 Tempo de correlação

Como apresentado previamente, as simulações MC *ab initio* para o Si₅ tiveram, em média, 40000 passos MC, sendo que em cada passo todos os átomos são deslocados. Além disso, o algoritmo desenvolvido para realizar essas mudanças configuracionais elimina os movimentos de translação e rotação globais do sistema, uma vez que esses não alteram a energia total do sistema.

A fim de verificarmos o número de configurações descorrelacionadas (estatisticamente independentes) geradas durante as simulações MC *ab initio*, analisamos a função de autocorrelação da energia para cada uma delas. Conforme mostrado no capítulo 3, a função de autocorrelação para a energia é dada por:

$$C(t) = \frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} E(t')E(t'+t) + \frac{1}{t_{max} - t} \left[\sum_{t'=0}^{t_{max}-t} E(t') \right] \times \left[\sum_{t'=0}^{t_{max}-t} E(t'+t) \right], \quad (5.4)$$

sendo que t , no caso de MC, significa passo e não tem nenhuma relação com tempo real.

As figuras 5.18 a 5.20 ilustram a função de autocorrelação da energia das simulações realizadas para cada um dos funcionais de E_{xc} . Observamos, como esperado, que $C(t)$ apresenta um decaimento exponencial, porém com mais de um τ característico:

$$C(t) = \sum_i^n c_i e^{-t/\tau_i} \quad (\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_n > 0); \quad (5.5)$$

sendo o tempo total de correlação τ dado por:

$$\tau = \sum_i^n c_i \tau_i. \quad (5.6)$$

Figura 5.18: Gráfico da função de autocorrelação para a energia, obtidas das simulações MC com 40000 passos, em média, para o funcional de E_{xc} LDA.

Figura 5.19: Gráfico da função de autocorrelação para a energia, obtidas das simulações MC com 40000 passos, em média, para o funcional de E_{xc} GGA.

Fazendo um ajuste exponencial nos dados dos nossos gráficos notamos um com-

Figura 5.20: Gráfico da função de autocorrelação para a energia, obtidas das simulações MC com 40000 passos, em média, para o funcional de E_{xc} metaGGA.

portamento determinado por dois tempos de correlação, τ_1 e τ_2 . Na tabela 5.1 mostramos os tempos de correlação total (isto é, $c_1\tau_1 + c_2\tau_2$) para cada uma das simulações MC.

Tabela 5.1: Número de passos para decorrelacionar as configuração (tempo de correlação) para cada uma das simulações MC realizadas para o Si_5 .

	τ ($T = 1500$ K)	τ ($T = 1800$ K)	τ ($T = 2000$ K)	τ ($T = 2200$ K)
LDA	102	505	415	195 ^a
GGA	68	1206	519	857
metaGGA	50	1584	496	542

^a $T = 2800$ K

Notamos nessa tabela que o número de passos MC realizados nas simulações

foi muito superior ao tempo de correlação, portanto geramos um grande número de configurações descorrelacionadas. Uma exceção é o caso da temperatura $T = 1800\text{ K}$, em que observa-se τ muito superior aos outros, principalmente para os funcionais E_{xc} GGA e metaGGA. A diferença encontrada no caso LDA pode ser devido ao fato de que nesse caso o segundo isômero apareceu com uma frequência menor em relação ao mínimo global. Para as outras aproximações, os dois isômeros foram amostrados com probabilidade semelhante.

No entanto, mesmo aumentando o número de passos MC das simulações à essa temperatura, o tempo de correlação diminui muito lentamente. Esse é um problema semelhante ao que ocorre no fenômeno conhecido como “*critical slowing down*”, no qual o tempo de correlação de simulação utilizando o algoritmo de Metropolis aumenta rapidamente para situações perto de uma transição de fase. Esse efeito é uma propriedade do algoritmo de Metropolis e independe de características particulares do sistema estudado e do potencial de interação utilizado. Existem diferentes algoritmos propostos na literatura referentes a esse problema [3]. Porém, como no nosso presente estudo estamos mais interessados na comparação dos resultados obtidos via diferentes funcionais de E_{xc} , acreditamos que apesar da dificuldade de simular com o algoritmo de Metropolis para situações na região de transição de fase, ainda assim podemos obter uma estimativa da faixa de temperatura na qual ocorre a isomerização.

5.2.2 Estimativa de T_m a partir das simulações MC

Além das análises já mencionadas de mudanças estruturais feitas utilizando-se os gráficos de RDF e ADF, outra característica considerada foi o comportamento das flutuações dos comprimentos de ligação, BLF (conforme definida na seção 4.1 do capítulo 4), em função da temperatura. O gráfico dessa função pode fornecer um indício da (faixa de) temperatura na qual ocorre a transição de fase do sistema.

O BLF está associado, como o próprio nome indica, às flutuações das ligações

entre os átomos, relacionadas à mobilidade dos mesmos. Em sistemas mais compactos, como num sólido, espera-se que o BLF seja menor e à medida que os átomos se movam mais, como num líquido, a variação da ligação seja maior. Dessa forma, um aumento repentino no BLF está associado a uma transição de fase.

Com o intuito de obter uma estimativa da temperatura da transição entre os dois isômeros de mais baixa energia do Si_5 a partir dos resultados das simulações MC, calculamos o BLF para as diversas temperaturas. Na figura 5.21 ilustramos a evolução do BLF em função do número de passos MC, para a simulação com o funcional metaGGA (os gráficos correspondentes aos outros funcionais apresentam comportamento similar e encontram-se no apêndice A, nas figuras A.9 e A.10). Nesse gráfico, observamos que para a temperatura mais baixa não há uma mudança significativa do valor no decorrer da simulação, enquanto que para as outras o BLF vai aumentando até um valor convergido.

Figura 5.21: Flutuação do comprimento de ligação (BLF) em função dos passos MC para as simulações feitas com o funcional metaGGA.

Uma exceção desse comportamento é observada para os valores de BLF obtidos

das simulações com o sistema à $T = 1800\text{ K}$. Nesse caso, observa-se um comportamento mais oscilatório, relacionado à coexistência dinâmica dos dois isômeros de mais baixas energias. Assim como o tempo de correlação alto, essa característica do gráfico do BLF ilustra a dificuldade de se simular em temperaturas perto da de transição.

A figura 5.22 seguinte ilustra a variação do BLF em função da temperatura para os funcionais simulados. Nela é possível notar um aumento abrupto desta variável para valores do BLF entre 0,1 e 0,15 nos três casos de funcionais, sendo um indicativo de que a transição de fase ocorre na faixa de temperatura correspondente a esse intervalo do BLF.

Figura 5.22: Flutuação do comprimento de ligação (BLF) em função da temperatura, para as simulações MC realizadas.

Considerando todas as dificuldades já apresentadas relacionadas às simulações com $T = 1800\text{ K}$, não consideramos esse ponto na estimativa de T_m por meio do gráfico do BLF. Dessa forma, para obter essa estimativa, traçamos uma reta unindo o ponto referente à $T = 1500\text{ K}$ com o de $T = 2000\text{ K}$ (reta pontilhada no gráfico 5.23, ilustrada para o caso da aproximação LDA). Depois, identificamos o valor de T correspondente

ao BLF igual a 0,1 e a 0,15, sendo essas temperaturas correspondentes aos limites inferiores e superiores, respectivamente, da faixa de temperatura de transição de fase. A figura 5.23 ilustra esse esquema realizado e na tabela 5.2 apresentamos os valores da faixa de T_m para os três funcionais utilizados, sendo o primeiro valor da temperatura correspondente ao BLF igual a 0,1 e o segundo a 0,15.

Figura 5.23: Ilustração do procedimento utilizado para determinar a faixa de temperatura de transição de fase do Si_5 , no qual o ponto referente à $T = 1800 \text{ K}$ (circulado), não foi considerado.

Tabela 5.2: Estimativa da faixa de temperatura de transição de fase do Si_5 obtida a partir do gráfico do BLF em função da temperatura (via esquema ilustrado no gráfico 5.23).

Funcional E_{xc}	$T_{0,1}$ (K)	$T_{0,15}$ (K)
LDA	1760	2160
GGA	1698	1910
metaGGA	1690	1940

Analisando os valores mostrados na tabela 5.2, notamos que a transição começa

para uma temperatura mais baixa no caso da aproximação metaGGA. Já para o funcional GGA, ela ocorre numa faixa de temperatura um pouco mais elevada e por fim, a LDA fornece temperaturas mais altas para a transição entre os isômeros. Essa sequência de temperatura para os diferentes funcionais E_{xc} é contrária ao que foi observado para a fusão do Silício em fase condensada [87]. Indicando mais uma diferença entre esse sistema e os pequenos aglomerados, como no caso do Si_5 . Na seção 5.7 compararemos esses resultados de T_m com os obtidos via um modelo baseado nas probabilidades de ocorrência na SEP dos isômeros.

5.3 Isômeros Si_5

A maioria dos aglomerados possui uma estrutura bem definida correspondente ao mínimo global da superfície de energia potencial. Além desse ponto de menor energia, essa complexa superfície associada a esses sistemas possui vários poços de potencial correspondentes aos diferentes isômeros, isto é, são os mínimos locais. Esses podem ser classificados de acordo com suas geometrias e com as possíveis operações de simetrias. Para caracterizarmos alguns dos isômeros do Si_5 utilizamos o método de Gradiente Conjugado (GC) na otimização das geometrias.

O primeiro caso para o qual aplicamos essa técnica possui uma configuração pertencente ao grupo de simetria D_{3h} , proposta na literatura [57, 59, 76, 77] como sendo a de menor energia para o sistema Si_5 . A figura 5.24 ilustra a geometria resultante da otimização, denominada de configuração de referência.

Figura 5.24: Configuração bipiramidal (referência) para o Si_5 . Os comprimentos e ângulos de ligações obtidos estão indicados na tabela 5.3.

Como para o funcional de E_{xc} metaGGA ainda não foi implementado o cálculo de forças no código SIESTA, devido à dificuldades computacionais, a configuração de mínimo para esse caso foi obtida via um *quenching*. Esse é um processo de minimização em que se começa de uma temperatura diferente do zero absoluto (no caso, da ordem de $100K$), e ao longo da simulação essa é lentamente reduzida até atingir o estado de menor energia do sistema, isto é, correspondente à $T = 0 K$. Nesse processo, apenas as configurações que diminuem a energia do sistema são aceitas no algoritmo de simulação (similar ao do MC). Assim, para obter a configuração de mínimo para o funcional metaGGA consideramos como geometria inicial no *quenching* a geometria de referência do funcional GGA. Para esse sistema, no entanto, observamos que as configurações desses dois funcionais não apresentam muitas diferenças.

No caso do aglomerado Si_5 observamos que os átomos se estruturam numa forma bipiramidal, sendo que dois deles (átomos 1 e 2) fazem três ligações e os outros (átomos 3, 4 e 5) apenas duas. Por argumentos de simetria, os átomos 1 e 2 são equivalentes e serão denominados “átomos dos vértices”; já os de números 3, 4 e 5 serão denominados “átomos da base”. Na tabela 5.3 apresentamos os comprimentos de ligação e ângulos característicos do sistema obtidos para os diferentes funcionais de troca e correlação.

Tabela 5.3: Comprimentos (em Å) e ângulos (em graus) das ligações características da configuração de referência do aglomerado Si_5 .

	d_{35}	d_{23}	d_{12}	θ_{3-2-5}	θ_{3-2-1}
GGA	3,09	2,32	2,95	83,8	50,4
LDA	3,04	2,28	2,92	83,4	50,2
metaGGA	3,08	2,31	2,95	83,8	50,4

As ligações entre os átomos dos vértices e os da base possuem um comprimento de 2,32 Å (GGA) e 2,28 Å (LDA); já o comprimento de ligação entre os dois átomos

do vértice é 2,95 Å (GGA) e 2,92 Å (LDA). Entre os átomos da base, tem-se um comprimento de ligação de 3,09 Å (GGA) e 3,04 Å (LDA). Notamos que no caso LDA os comprimentos são sempre menores em relação aos obtidos na aproximação GGA. Já os ângulos característicos da estrutura podem ser assim representados: ângulo entre os átomos 3, 2 e 5 ($\theta_{3-2-5} = 83,8^\circ$ GGA e $\theta_{3-2-5} = 83,4^\circ$, LDA), e entre os átomos 3, 2 e 1 ($\theta_{3-2-1} = 50,4^\circ$, GGA e $\theta_{3-2-1} = 50,2^\circ$, LDA). Esses resultados estruturais estão em acordo com os propostos na literatura [57, 59, 76] para essa configuração e estão relacionados aos picos identificados nas RDF e ADF obtidas das simulações MC (conforme previamente discutido).

Como citado anteriormente, identificamos uma outra estrutura para o sistema Si_5 no decorrer das simulações feitas com o aglomerado à $T = 1800\text{ K}$, ilustrada na figura 5.25. Esse mínimo não possui operações de simetria além da identidade e portanto pertence ao grupo C_1 .

Figura 5.25: Estrutura do mínimo local C_1 para o Si_5 . Os comprimentos e ângulos de ligações obtidos estão indicados na tabela 5.4.

Analogamente ao apresentado para a geometria de mínimo global (tabela 5.3), nesse caso, o funcional LDA também obtém valores menores para os comprimentos de ligação, enquanto os ângulos característicos são muito similares para as diferentes aproximações de E_{xc} . A diferença de energia dessa estrutura em relação à de referência é menor no caso metaGGA, sendo igual a 0,66 eV. Para o GGA obtivemos uma diferença de 0,69 eV e para o LDA 0,75 eV. A tabela 5.4 apresenta as características geométricas e energéticas desse isômero.

O outro isômero analisado tem as operações de simetria correspondente ao grupo C_{2v} , sendo uma estrutura planar. A figura 5.26 ilustra essa geometria e a tabela 5.5

Tabela 5.4: Comprimentos (em Å) e ângulos (em graus) das ligações características do mínimo local C_1 (figura 5.25) para o aglomerado Si_5 . A diferença de energia apresentada é em relação à estrutura de mínimo global (figura 5.24).

	d_{12}	d_{13}	d_{34}	θ_{1-3-2}	θ_{1-3-4}	ΔE (eV)
GGA	4,04	2,29	2,80	123,2	53,6	0,69
LDA	3,99	2,26	2,76	123,2	53,6	0,75
metaGGA	4,04	2,29	2,80	123,2	53,6	0,66

a caracteriza em termos geométricos e energéticos. Nesse caso, analogamente aos anteriores, temos que a estrutura obtida via GGA possui os comprimentos de ligação maiores do que os do LDA, por exemplo, vide a distância entre os átomos 1 e 2 (d_{12}).

Figura 5.26: Estrutura de mínimo local para o Si_5 , com simetria C_{2v} . Os comprimentos e ângulos de ligações obtidos estão indicados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Comprimentos (em Å) e ângulos (em graus) das ligações características do mínimo local C_{2v} (figura 5.26). A diferença de energia apresentada é em relação à estrutura de mínimo global (figura 5.24).

	d_{12}	d_{13}	d_{34}	θ_{1-3-2}	θ_{1-3-4}	ΔE (eV)
GGA	4,79	2,40	2,33	173,0	58,8	1,06
LDA	4,73	2,37	2,30	173,5	56,9	1,08
metaGGA	4,79	2,40	2,33	173,0	58,8	1,10

Em termos energéticos obtivemos uma diferença de $1,10 \text{ eV}$ em relação ao mí-

nimo global para o funcional metaGGA. Portanto, temos que em relação a esse mínimo o funcional que apresenta menor diferença é o GGA. Quando comparado com o outro mínimo, C_1 , temos que a diferença de energia é $0,33\text{ eV}$, $0,37\text{ eV}$ e $0,44\text{ eV}$ para LDA, GGA e metaGGA, respectivamente.

Além das características estruturais e energéticas, também fizemos uma análise do espectro vibracional dos isômeros mencionados, D_{3h} , C_1 e C_{2v} . As frequências vibracionais foram obtidas diagonalizando-se a matriz dinâmica de forças. A tabela 5.6 a seguir mostra os valores das frequências obtidas para o isômero D_{3h} e considerando as diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação. Mais uma vez vale ressaltar que como não é possível obter as forças nos átomos de maneira eficiente para o funcional metaGGA não temos os dados referentes a ele.

Tabela 5.6: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas nas aproximações de E_{xc} LDA e GGA, para o aglomerado Si_5 na geometria do estado fundamental D_{3h} .

LDA	182	193	228	365	371	411	434	444	467
GGA	190	199	213	347	355	408	432	442	458

Experimentalmente não foram detectados modos vibracionais para o Si_5 , devido a uma baixa concentração desse aglomerado no experimento e/ou por eles terem uma baixa intensidade associada e portanto o seu sinal não ser observado.

As tabelas 5.7 e 5.8 apresentam os valores dos modos vibracionais obtidos para o aglomerado Si_5 nas configurações C_1 e C_{2v} , respectivamente. Nelas observamos a ocorrência de frequências mais baixas, quando comparadas com as obtidas para o isômero do mínimo global de energia.

Tabela 5.7: Freqüências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas nas aproximações de E_{xc} LDA e GGA, para o aglomerado Si_5 na geometria do mínimo local com simetria C_1 .

LDA	87	149	215	282	323	378	440	444	506
GGA	86	143	207	275	318	372	436	437	499

Tabela 5.8: Freqüências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas nas aproximações de E_{xc} LDA e GGA, para o aglomerado Si_5 na geometria do mínimo local pertencente ao grupo de simetria C_{2v} .

LDA	119	169	202	231	329	375	476	518	518
GGA	115	164	194	215	319	360	466	499	502

5.4 Transição de fase

Nessa seção obteremos uma estimativa para a temperatura de transição de fase do sistema considerando um modelo teórico baseado na probabilidade de um novo isômero ocorrer, tal como apresentado na seção 4.2 do capítulo 4. Esse resultado será então comparado com os obtidos via simulação Monte Carlo *ab initio* para o aglomerado de Silício Si_5 .

No modelo teórico proposto, a temperatura T_m de transição é obtida igualando-se a probabilidade de ocorrência de dois isômeros do sistema. No decorrer das simulações observamos que a primeira isomerização que ocorre é entre o mínimo global (D_{3h}) e o mínimo local com simetria C_1 . Assim, a probabilidade de ocorrência dessas estruturas será igualada para obter uma estimativa de T_m .

Conforme já apresentado no capítulo 4, a expressão para T_m nesse modelo é dada

por:

$$T_m = \frac{\Delta E}{k} \left[\ln \left(\frac{n_{s'}}{n_s} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{I_{s'}}{I_s} \right) + \ln \left(\frac{\prod_i^\kappa \omega_{i,s}}{\prod_i^\kappa \omega_{i,s'}} \right) \right]^{-1}, \quad (5.7)$$

na qual para ΔE utilizamos a diferença de energia entre os mínimos obtida para cada um dos funcionais para E_{xc} . O momento de inércia I_s também foi previamente calculado para os diferentes isômeros e funcionais. A ordem do grupo de simetria D_{3h} (mínimo s) é 12 e para o C_1 (mínimos s') temos 1, já que a única operação de simetria possível é a identidade. Para as frequências vibracionais ω_i utilizamos as apresentadas na seção 5.3. Portanto, considerando esses dados, obtivemos $T_m = 2217 K$ para o LDA e $T_m = 2000 K$ para o GGA.

Como ainda não é possível obter as forças facilmente em termos computacionais para o funcional metaGGA não podemos utilizar o método acima para esse funcional de energia de troca e correlação. No entanto, supondo que não haja uma grande diferença entre as frequências vibracionais obtidas para o GGA e as do metaGGA, podemos utilizar as do GGA no cálculo de T_m para o metaGGA, numa primeira aproximação. Com isso, obtemos $T_m = 1923 K$ para o metaGGA.

Esses resultados estão em acordo com os obtidos via análise do gráfico das flutuações dos comprimentos de ligação (BLF) em função da temperatura, conforme está indicado na tabela 5.2, sendo que a transição de fase para o funcional metaGGA ocorre em uma temperatura inferior à do GGA e à do LDA. No entanto, vale ressaltar que os resultados obtidos das duas análises não deveriam ser necessariamente os mesmos. Isso porque no caso do modelo baseado na probabilidade dos isômeros, consideramos uma aproximação harmônica para a função de partição vibracional e além disso incluímos termos quânticos (nas frequências vibracionais); enquanto na simulação MC os átomos são tratados classicamente e não existe aproximação harmônica. De qualquer maneira, o principal objetivo dessa comparação era observar a sequência da temperatura de transição para os diferentes funcionais de E_{xc} , que constatamos ser a mesma nas duas análises.

A sequência de T_m para os funcionais também está coerente com a diferença de energia entre o mínimo global e o subsequente, uma vez que para o metaGGA essa diferença é menor e portanto espera-se que a transição ocorra antes. Considerando esse aspecto energético temos que a ordem crescente da temperatura T_m na transição de fase seria: metaGGA, depois GGA e por último LDA. Essa sequência também foi observada nas análises dos resultados das simulações MC.

Com isso concluímos esse capítulo, no qual mostramos os resultados e análises das simulações Monte Carlo *ab initio* para o Si₅. Essas foram realizadas com diferentes funcionais de energia de troca e correlação para o cálculo da energia total utilizando a DFT e para diferentes temperaturas. Com os dados obtidos nas simulações, calculamos a faixa de temperatura para qual ocorre uma isomerização entre o mínimo global e o mínimo local seguinte em energia, utilizando dois procedimentos. O primeiro foi através da análise dos resultados das simulações, em particular considerando o BLF em função da temperatura. Em seguida, consideramos um modelo baseado na probabilidade de ocorrência dos mínimos na SEP. Observamos que há uma concordância entre as conclusões desses dois procedimentos para a estimativa de T_m .

Capítulo 6

Aplicações II: Dímero de água

Nesse capítulo apresentaremos os resultados das simulações Monte Carlo *ab initio* para o dímero de água. Como já mencionado no capítulo 4 uma motivação para o estudo desse aglomerado é o fato dele ser um protótipo para as ligações de hidrogênio. Além disso, a partir dos resultados de simulações de aglomerados pequenos pode-se extrair informações relevantes que podem ser estendidas ao estudo de sistemas maiores e mais complexos, como por exemplo a água líquida.

Além de toda sua importância biológica, a água é um sistema muito interessante por ser um líquido com comportamento anômalo. Isso motivou a realização de diversos trabalhos tanto teóricos quanto experimentais no intuito de compreender e descrever as propriedades e características peculiares da água. Em particular, a descrição detalhada do arranjo das ligações de hidrogênio na água líquida é essencial para a compreensão de diversos fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nesse sistema.

Em princípio, uma caracterização acurada da estrutura molecular da água líquida pode ser obtida por meio de experimentos de espalhamento. Os trabalhos de difração de raio-x de Narten e Levy [92], o de espalhamento por nêutrons de Soper e Phillips [93] e de Soper, Bruni e Ricci [94] são freqüentemente considerados como referência para as funções de distribuição radial do líquido em condições de temperatura e pressão ambiente. Entretanto, os resultados desses experimentos diferem entre si com relação

à função de distribuição radial entre os oxigênios, $g_{OO}(r)$. Apenas recentemente houve um acordo entre as medidas obtidas por difração de raio-x e de nêutrons [95,96].

Além disso, a partir da análise conjunta desses experimentos, de dados termodinâmicos e de simulações computacionais, considera-se como modelo padrão que a água líquida possui localmente uma estrutura quase-tetraédrica, na qual cada molécula faz em média 3,6 ligações de hidrogênio. Entretanto, nos últimos anos foi proposto outro modelo baseado em resultados obtidos via espectroscopia de absorção Raman e de cálculos DFT, no qual cada molécula de água faria apenas duas ligações de hidrogênio [97]. Porém, a interpretação desses resultados ainda é controversa. Assim, o modelo padrão de estrutura quase-tetraédrica permanece como sendo o mais aceito [98,99].

Em relação às simulações computacionais, ocorreu um grande avanço nas últimas décadas no estudo da água líquida. A complexidade dos potenciais utilizados aumentou do simples modelo de interação de pares até descrições completamente quânticas. Mais ainda, nos últimos dez anos houve um grande avanço nas simulações de primeiros princípios para água líquida utilizando a técnica de Dinâmica Molecular (AIMD) em conjunto com DFT [100–102]. Essas simulações, envolvendo estudos estruturais, dinâmicos e de propriedades químicas e eletrônicas do sistema, forneceram informações importantes das propriedades desse sistema. No entanto, apesar dos avanços, trabalhos recentes [103, 104] questionaram alguns desses resultados, argumentando que as simulações não tinham sido longas o suficiente para a obtenção de médias convergidas e também que o valor utilizado da massa fictícia na Lagrangeana do método de Car-Parrinello (CPMD) poderia influenciar na análise dos resultados.

Assim, apesar dos avanços computacionais e da melhora na qualidade dos resultados obtidos para esse sistema, ainda existem alguns aspectos relacionados à descrição da água utilizando métodos *ab initio* que devem ser melhor investigados. Um deles é a qualidade da aproximação utilizada para o funcional da energia de troca e correlação na DFT e a sua influência nos resultados. Outro aspecto está relacionado com o fato

de não se incluir efeitos quânticos no tratamento da dinâmica nuclear. Porém simulações considerando esses efeitos ainda são inviáveis computacionalmente e a influência quantitativa dessa inclusão nas simulações *ab initio* permanece indeterminada. Outros problemas de caráter mais técnicos devido às limitações computacionais também podem influir nos resultados obtidos via essas simulações, sendo os mais relevantes o tempo de simulação e o número de moléculas utilizadas. Diversos grupos de pesquisa têm trabalhado com o objetivo de responder essas questões [103, 105, 106].

De forma geral, alguns desses problemas não são encontrados nas simulações clássicas e os resultados obtidos com os potenciais empíricos para a água pura têm boa concordância com os dados experimentais. Entretanto, apesar de todo o esforço feito para o desenvolvimento desses potenciais nas últimas décadas, nenhum ainda é capaz de fornecer de forma acurada propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas para a água líquida em toda sua faixa de extensão de temperatura e pressão. Além disso, esses potenciais não apresentam flexibilidade e transferabilidade suficiente na descrição de problemas em que sistemas como íons e outras moléculas interagem com a água.

Dessa forma, consideramos de extrema importância as simulações utilizando cálculos de primeiros princípios, que não são ajustadas a dados experimentais e podem ser usados em princípio para qualquer sistema. Além disso, simulações *ab initio* podem ser usadas tanto com o propósito de fazer previsões e comparações diretas com os experimentos, quanto para estabelecer a acurácia de novos potenciais clássicos, que continuam sendo essenciais para cálculos com sistemas maiores. Como nessa área ainda existem questões a serem resolvidas, simulações de sistemas menores ainda são fundamentais para uma maior compreensão e controle das aproximações realizadas. Assim, estudamos nesse trabalho o caso do dímero de água.

O restante do capítulo se organiza da seguinte forma: na próxima seção apresentamos as características obtidas para a estrutura correspondente ao mínimo global

de energia do dímero de água. Em seguida, mostraremos os resultados das simulações MC *ab initio* feitas para esse sistema, considerando a aproximação de corpos rígidos e discutiremos seus benefícios e problemas. Nessa etapa um dos objetivos será comparar os resultados obtidos com diferentes funcionais de energia de troca e correlação, além de ilustrar uma aplicação da metodologia implementada. Por último, será apresentado uma nova proposta de simulação, em que incluímos movimentos intramoleculares para a molécula de água, e os resultados do MC referentes a essa abordagem.

6.1 Caracterização do dímero de água

A primeira etapa no estudo do dímero de água foi a caracterização do seu mínimo global de energia utilizando DFT, considerando diferentes funcionais de energia de troca e correlação. Para obter as propriedades de interesse, otimizamos a geometria via a técnica de Gradiente Conjugado (exceto para o caso metaGGA, que será discutido posteriormente), utilizando o código computacional SIESTA.

Analogamente ao que foi apresentado para os aglomerados de Silício, para esse sistema também otimizamos os parâmetros relacionados aos cálculos de energia total, de modo a reduzir o tempo computacional das simulações Monte Carlo. Dentre os parâmetros testados os mais importantes são: função de base utilizada na expansão das funções Kohn-Sham e tamanho da supercélula.

Como uma primeira aproximação para a função de base utilizamos a proposta por M. V. Fernández-Serra e E. Artacho num trabalho referente à água líquida [106]. Essa é uma base dita DZP, ou seja, são utilizadas duas funções radiais para cada momento angular (duplo- ζ , DZ), mais a função de polarização (P) (função do orbital cujo momento angular é superior em uma unidade ao do elétron de valência com maior número quântico principal). Como nos nossos cálculos representamos os elétrons de caroço por um pseudopotencial (do tipo Troullier-Martins), a base será utilizada

apenas na descrição dos elétrons de valência.

No entanto, analisando a qualidade de algumas propriedades, tal como o momento de dipolo do monômero de água, obtidas com essa base consideramos importante alterá-la. Após alguns testes, reduzimos os raios de corte para a base do átomo de Hidrogênio, tendo agora um alcance máximo de 3,7 Å. Para o átomo de Oxigênio o maior alcance do raio de confinamento da base é de 3,3 Å. Após o raio de corte, a função é ajustada conforme proposto no trabalho de J. Junquera *et al.* [90]. As outras características da base original foram preservadas.

Em relação ao tamanho da supercélula cúbica, vários testes foram realizados considerando diferentes lados no intervalo de 10 a 30 Å. O fato de usarmos uma supercélula repetida periodicamente no espaço implica numa interação entre as imagens do sistema, isto é, o aglomerado que teoricamente deveria estar isolado interage com sua réplica. No caso do dímero de água esse efeito pode interferir fortemente na qualidade dos resultados, uma vez que esse sistema possui um momento de dipolo permanente não-nulo. Portanto, o tamanho da supercélula deve ser grande o suficiente de modo a minimizar essas interações não desejadas entre as réplicas do sistema. Analisando o tempo computacional, que aumenta rapidamente com o tamanho da supercélula, e as propriedades físicas do sistema, principalmente o momento de dipolo, concluimos que o cubo de lado 20 Å seria o mais adequado e portanto o utilizado.

Os outros parâmetros computacionais do SIESTA foram os mesmos dos utilizados nas otimizações de geometria dos aglomerados de Silício. Isto é, o espaçamento entre os pontos da malha, na qual as funções de onda eletrônica e a densidade são projetadas, foi determinado por uma energia de corte de 300 *Ry*, resultando numa malha com $216 \times 216 \times 216$ pontos. O critério de convergência da matriz densidade é atingido quando a diferença entre cada elemento das matrizes densidades no ciclo autoconsistente (ρ^{in} e ρ^{out}) for menor do que 1×10^{-4} .

Estabelecidos os parâmetros computacionais, otimizamos primeiramente a geo-

metria do monômero de água via a técnica de Gradiente Conjugado (GC). Essa etapa é importante uma vez que a descrição do dímero está fortemente correlacionada à qualidade da descrição da molécula isolada. Nesse processo utilizamos a aproximação GGA para o funcional de energia de troca e correlação, nas formas denominadas PBE [10] e BLYP [9, 26]. A aproximação LDA não foi considerada pois essa subestima muito as distâncias intermoleculares para sistemas com ligação de hidrogênio.

Em relação ao funcional metaGGA vale ressaltar novamente que ainda não é viável computacionalmente o cálculo de forças para ele e portanto não há como realizar uma minimização via GC. Portanto para esse funcional, analogamente ao descrito previamente para os aglomerados de Silício, fizemos um processo de *quenching* a partir da configuração de mínimo obtida via o funcional GGA/PBE.

A tabela 6.1 ilustra as características estruturais, o momento de dipolo e os modos vibracionais obtidos para a molécula de água. Nessa tabela também estão indicados resultados experimentais.

No caso da molécula de água livre temos três modos normais de vibração: o de vibração simétrica de estiramento (ν_1) e assimétrica de estiramento (ν_2) e o de deformação angular (ν_3), conforme esquematizado na figura 6.1. Observamos na tabela 6.1 que os nossos resultados para essas frequências estão em acordo com os experimentais.

Figura 6.1: Modos normais de vibração da molécula de água: (a) modo de vibração simétrico de estiramento, ν_1 ; (b) modo de vibração assimétrico de estiramento, ν_2 e (c) modo de deformação angular, ν_3 .

Analisando os resultados apresentados na tabela 6.1 observamos que o comprimento da ligação OH no nosso caso é superestimado em aproximadamente 2% com-

Tabela 6.1: H_2O . Propriedades do monômero de água calculadas na aproximação de E_{xc} GGA (PBE e BLYP) e metaGGA, comparadas com resultados experimentais (Expt.). Estão listados o comprimento e ângulo da ligação, momento de dipolo (μ), frequências de vibração simétrica de estiramento (ν_1) e assimétrica de estiramento (ν_2) e de deformação angular (ν_3), todas em cm^{-1} .

	d_{OH} (Å)	$\widehat{HOH}^{(o)}$	μ (D)	ν_1	ν_2	ν_3
PBE	0,973	104,5	1,83	3706	3829	1643
BLYP	0,975	104,7	1,83	3663	3782	1638
metaGGA	0,973	104,5	1,83	—	—	—
Expt.	0.957 ^[107]	104.5 ^[107]	1.855 ^[108]	3832 ^[107]	3943 ^[107]	1648 ^[107]

parado com o valor experimental. No caso do momento de dipolo, temos que o valor é subestimado em relação ao experimental em 2%. De forma geral, obtivemos que os dois funcionais GGA (PBE e BLYP) e o metaGGA fornecem resultados semelhantes para as propriedades analisadas. Além disso, nossos resultados estão em acordo com os obtidos via DFT propostos na literatura [81, 100].

Em seguida ao estudo do monômero, obtivemos a estrutura e algumas propriedades referentes ao mínimo global de energia do dímero de água, $(H_2O)_2$. A figura 6.2 ilustra essa geometria que possui simetria C_s e é a observada experimentalmente [79].

Figura 6.2: Estrutura do dímero de água, $(H_2O)_2$, na qual o subíndice D refere-se à molécula doadora na ligação de hidrogênio e o A à molécula receptora.

Na tabela 6.2 apresentamos nossos resultados para as principais características desse sistema; além dos valores experimentais, mostrando uma boa concordância entre eles. Observamos também que a energia de ligação obtida para o funcional de E_{xc}

GGA PBE é melhor quando comparada com o resultado experimental, do que no caso GGA BLYP. Esse comportamento para a energia de ligação entre esses funcionais também é observado no trabalho de X. Xu e W. A. Goddard III [81]. Para o funcional metaGGA obtivemos $E_b = -4,8 \text{ kcal/mol}$, isto é, um valor intermediário entre o do BLYP e o do PBE.

Tabela 6.2: $(H_2O)_2$ Propriedades do dímero de água calculadas nas aproximações para E_{xc} GGA (PBE e BLYP) e metaGGA, comparadas com resultados experimentais (Expt.). Estão listados: a distância entre os oxigênios (d_{OO}), o ângulo da ligação de hidrogênio, o momento de dipolo (μ) e a energia de ligação (E_b) em kcal/mol .

	d_{OO} (Å)	$\widehat{OHO}^o$	μ (D)	$-E_b$
PBE	2,91	171,6	2,34	5,5
BLYP	2,93	171,3	2,38	4,6
metaGGA	2,95	172,5	2,38	4,8
Expt. [79]	2,98	174	2,60	5,3

Além das propriedades já apresentadas, também analisamos as mudanças estruturais ocorridas em um monômero na presença de outro, ilustradas na tabela 6.3. Os monômeros são diferenciados de acordo com sua participação na ligação de hidrogênio. Assim, o que tem um hidrogênio na direção da ligação é denominado monômero doador (subíndice D), e outro o receptor (subíndice A) (conforme ilustrado na figura 6.2).

Observamos, assim, que não há mudança significativa das propriedades geométricas do monômero receptor comparado com a molécula isolada. No entanto, a distância entre o Hidrogênio e o Oxigênio envolvidos na ligação de hidrogênio, $(d_{OH_1})_D$, aumenta em 1% em relação à distância do monômero isolado.

Por fim, obtivemos o espectro vibracional para o dímero de água, que possui

Tabela 6.3: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para os monômeros no dímero. O índice D refere-se ao monômero doador na ligação de hidrogênio e o A ao receptor, conforme ilustrado na figura 6.2.

	$(d_{OH_1})_D$	$(d_{OH_2})_D$	$\widehat{HOH}_D$	$(d_{OH_1})_A$	$(d_{OH_2})_A$	$\widehat{HOH}_A$
PBE	0,983	0,972	104,5	0,974	0,974	104,8
BLYP	0,984	0,974	104,8	0,976	0,976	104,9
metaGGA	0,983	0,972	104,6	0,974	0,974	104,7

doze modos vibracionais, dos quais seis (ν_1 – ν_6) estão relacionados aos movimentos intermoleculares. As outras seis frequências (ν_7 – ν_{12}) correspondem às altas frequências do monômero isolado, ligeiramente modificadas devido à presença da outra molécula. A tabela 6.4 mostra os nossos resultados para o espectro vibracional desse sistema, além de resultados experimentais.

Tabela 6.4: Modos vibracionais, em cm^{-1} , para o dímero de água obtidos com os funcionais de energia de troca e correlação GGA (PBE e BLYP).

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}
PBE	205	307	355	383	500	678	1653	1673	3569	3704	3793	3821
BLYP	185	231	340	368	481	640	1650	1669	3545	3655	3742	3766
Expt. ^b		243	320			520	1600	1618	3548	3622	3698	3714

^b Referência [109] (ν_1 – ν_6) e Referência [110] (ν_7 – ν_{12})

Observamos que o funcional BLYP apresenta sistematicamente valores mais baixos quando comparados com os obtidos para o PBE, o que é esperado uma vez que os comprimentos de ligações obtidos no BLYP são maiores do que os do PBE. Também é possível verificar que nossos resultados estão em boa concordância com os experimentais.

Notamos no espectro do dímero uma grande diferença entre os modos vibracionais intermoleculares (ν_1 – ν_6) e os intramoleculares (ν_7 – ν_{12}), sendo os últimos muito mais altos. Essa característica da água, já presente no dímero, tem consequências importantes nas simulações computacionais, que serão abordadas na seção a seguir.

6.2 Simulações Monte Carlo

Nessa seção mostraremos os resultados obtidos das simulações Monte Carlo *ab initio* para o dímero de água. Inicialmente utilizamos a aproximação de monômeros rígidos (seção 6.2.1) e em seguida permitimos também movimentos intramoleculares, conforme explicado na seção 6.2.2.

Para os cálculos de energia total do sistema, feitos em cada passo MC das simulações, alteramos alguns parâmetros computacionais do SIESTA, comparado aos utilizados na otimização de geometria do monômero e do dímero. Assim, o critério de convergência da matriz densidade passou a ser de 5×10^{-4} e o espaçamento da malha do espaço real é agora definido por uma energia de 200 *Ry*. As outras características como base e tamanho da caixa não foram modificadas.

6.2.1 Monômeros rígidos

Uma das características interessantes da água é a grande diferença entre os modos vibracionais intermoleculares (baixas frequências) e os intramoleculares (altas frequências), conforme apresentado na seção anterior. Esses dois tipos de vibrações correspondem à diferentes escalas de energia e tempo, o que gera uma dificuldade na descrição simultânea de todos os movimentos nas simulações computacionais. É importante notar que essa é uma propriedade intrínseca ao sistema e portanto o problema é independente do potencial de interação utilizado, ou seja, ocorre tanto em simulações com potenciais semiempíricos quanto nas de primeiros princípios.

No caso da Dinâmica Molecular, se considerarmos as moléculas com todos os seus graus de liberdade o tempo de integração a ser utilizado deve ser muito pequeno, para que se consiga descrever a rápida vibração intramolecular. Isso resulta em simulações muito longas e portanto inviáveis computacionalmente. No caso do Monte Carlo, a diferença de escala de energia associadas à essas vibrações será o grande problema. Assim, se ambos movimentos forem considerados, apenas um deles (intra ou intermolecular) será preferencialmente amostrado no espaço de fase. Além disso, a presença de modos fracamente correlacionados com diferentes frequências torna a redistribuição de energia entre eles um processo muito lento.

Outro problema de considerar os movimentos internos das moléculas é que a natureza quântica dessas vibrações não pode ser desprezada, uma vez que suas frequências ν estão num intervalo no qual $h\nu \gg k_B T$ (sendo h a constante de Plank e k_B a de Boltzmann), para uma grande faixa de temperatura T . Conseqüentemente, utilizar uma descrição clássica para esse movimento não é necessariamente uma boa aproximação.

O procedimento usualmente adotado para desacoplar os dois tipos de movimentos com frequências muito distintas é tratar as moléculas como corpos rígidos. Isto é, os comprimentos e os ângulos das ligações de cada molécula são fixados para um dado valor de equilíbrio e apenas os movimentos intermoleculares são permitidos no decorrer das simulações. Dessa maneira, o tempo de integração na DM pode ser maior e o processo de redistribuição de energia entre os modos é mais rápido e eficiente.

Utilizando essa aproximação, vários potenciais semiempíricos foram desenvolvidos para a água, como por exemplo, a série dos denominados TIPs [111], que reproduzem bem as propriedades experimentais da água em condições ambiente de temperatura e pressão. Em relação às simulações de primeiros princípios, a aproximação de monômeros rígidos também é bastante utilizada. Recentemente M. Allesch *et al.* [104] mostraram que ela fornece resultados melhores dos que os obtidos com a água total-

mente flexível, quando comparados com os dados experimentais.

Portanto, consideramos, inicialmente, a aproximação de monômeros rígidos para o estudo do dímero de água, como uma segunda classe de aplicação da metodologia de Monte Carlo *ab initio* implementada. Nessa etapa do trabalho, o objetivo das simulações é analisar a diferença do comportamento estrutural do sistema para diferentes funcionais de energia de troca e correlação na DFT. O estudo foi feito considerando aproximações com correção de gradiente (GGA PBE e GGA BLYP) e o funcional metaGGA (TPSS).

As simulações foram feitas considerando o sistema isolado, à temperatura de 150 K e utilizando como geometria inicial as obtidas no processo de caracterização do dímero (vide parâmetros estruturais nas tabelas 6.2 e 6.3). Como não são permitidos movimentos intramoleculares, apenas os intermoleculares foram realizados durante as simulações, ou seja, o de translação do centro de massa e o de rotação rígida em torno de algum eixo (x, y, z) , feitos de acordo com o esquema apresentado no capítulo 3. Além disso, os parâmetros de simulação, como deslocamento máximo (δr) e ângulo máximo de rotação ($\delta \theta$), foram ajustados periodicamente de modo que a taxa de aceitação oscilasse em torno de 50%.

Para cada um dos funcionais de E_{xc} a simulação teve, em média, 40000 passos MC para a fase de equilíbrio. Analogamente ao realizado anteriormente para as simulações do aglomerado de Silício, analisamos o número de configurações decorrelacionadas geradas durante a simulação MC. No gráfico 6.3 a seguir ilustramos a função de autocorrelação da energia obtida para cada uma das simulações MC *ab initio* realizadas com o dímero de água. O ajuste exponencial (obtido conforme já discutido nos capítulos 3 e 5) forneceu os seguintes tempos de correlação τ : 90 (GGA PBE), 180 (GGA BLYP) e 300 (metaGGA) passos MC. Observamos, assim, que as configurações se decorrelacionam com bem menos passos no caso GGA PBE.

Para observar as mudanças estruturais ocorridas durante as simulações analisa-

Figura 6.3: Gráfico das funções de autocorrelação da energia obtidas para as simulações do dímero de água com diferentes funcionais E_{xc} .

mos as funções de distribuição radial (RDF) do dímero. As figuras 6.4 a 6.6 ilustram as possíveis RDFs, isto é, entre os átomos de oxigênio, entre os de hidrogênio e entre essas duas espécies de átomos.

No caso da RDF entre os átomos de Oxigênio e Hidrogênio (figura 6.5) observamos que os picos em torno de 2,02 Å e 3,40 Å (o do metaGGA em 3,33 Å) estão correlacionados às variações das distâncias entre esses átomos em relação à configuração de mínimo de energia. O mesmo comportamento é verificado na RDF entre átomos de Hidrogênio (figura 6.6), na qual os picos ocorrem em 2,58 Å e 3,98 Å, e no gráfico da função entre os átomos de Oxigênio (figura 6.4). Nessa última, o pico para o funcional GGA/PBE ocorre em 2,92 Å e para os outros funcionais em 2,97 Å, sendo consistente com o observado na configuração de mínimo, na qual o BLYP e o metaGGA apresentam um valor maior para a distância entre os átomos de Oxigênio (d_{OO}) (tabela 6.2). Além disso, é possível notar nas figuras que o funcional metaGGA apresenta resultados similares aos do GGA/BLYP, no caso oxigênio-oxigênio e hidrogênio-hidrogênio. No

Figura 6.4: Função de distribuição radial oxigênio-oxigênio, para os três funcionais de E_{xc} considerados nas simulações do dímero de água.

Figura 6.5: Função de distribuição radial oxigênio-hidrogênio, para os três funcionais de E_{xc} considerados nas simulações do dímero de água.

Figura 6.6: Função de distribuição radial hidrogênio-hidrogênio, para os três funcionais de E_{xc} considerados nas simulações do dímero de água.

entanto, na figura 6.5 essa relação já não é tão evidente.

Além dos gráficos de distribuições radiais, também construímos o de distribuição angular para as simulações do dímero. A figura 6.7 ilustra essa função para o ângulo da ligação de hidrogênio, isto é, formado entre o átomo de oxigênio da molécula doadora (O_D), o hidrogênio dessa molécula (H_D) e o outro átomo de oxigênio (isto é, da molécula receptora – O_A).

Observamos na figura 6.7 que ocorre uma grande variação desse ângulo, predominando valores mais baixos em relação ao ângulo de equilíbrio (em torno de 172°). Além disso, observamos no decorrer da simulação uma troca dos átomos de hidrogênio responsáveis pela ligação de hidrogênio. Apesar de estarmos chamando de ligação de hidrogênio todas as ligações entre os átomos de Oxigênio, Hidrogênio e outro de Oxigênio, independente do ângulo formado, sabemos que na literatura costuma-se usar essa denominação apenas para as ligações com caráter linear.

Figura 6.7: Função de distribuição angular para o ângulo da ligação de hidrogênio ($\widehat{O_D H_D O_A}$), para os três funcionais de E_{xc} considerados nas simulações do dímero de água.

Outra propriedade analisada durante a simulação foi o momento de dipolo do sistema. Os gráficos 6.8 a 6.10 ilustram a variação do dipolo durante a simulação, obtidas com os diferentes funcionais de E_{xc} . Nesses gráficos é possível notar grandes flutuações, mostrando que essa propriedade é bastante sensível à configuração do sistema. Dessa forma, resultados provenientes de um estudo estatístico são mais apropriados para comparação com o valor experimental, do que o obtido via apenas uma dada configuração.

A tabela 6.5 mostra o valor médio do dipolo obtido em cada uma das simulações MC realizadas, na qual observamos que o funcional GGA/BLYP apresenta uma concordância melhor com o valor experimental. No entanto, analisando os funcionais “puros” (não híbridos) observamos que o metaGGA tem um valor mais próximo do experimental do que o GGA/PBE. Considerando esse fato e as observações feitas so-

⁰O erro foi obtido via equação (3.18), apresentada no capítulo 3.

Figura 6.8: Variação do momento de dipolo do dímero de água durante a simulação MC (monômeros rígidos) com o funcional de E_{xc} GGA PBE.

Figura 6.9: Variação do momento de dipolo do dímero de água durante a simulação MC (monômeros rígidos) com o funcional de E_{xc} GGA BLYP.

Figura 6.10: Variação do momento de dipolo do dímero de água durante a simulação MC (monômeros rígidos) com o funcional de E_{xc} metaGGA.

bre as RDFs notamos indícios de que a aproximação metaGGA melhora a descrição de sistemas fracamente ligados (caso da ligação de hidrogênio), em relação às outras aproximações não empíricas. No entanto, estudos mais detalhados e com outros sistemas ainda são necessários para se ter conclusões mais precisas sobre a qualidade desse funcional para esse tipo de ligação.

Tabela 6.5: Valor médio do dipolo (μ), com o desvio-padrão associado, obtido nas simulações do dímero de água e o resultado experimental (Expt. ^[79]).

	GGA/PBE	GGA/BLYP	MetaGGA	Expt.
μ (D)	$2,3 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,7$	$2,7 \pm 0,8$	2,60

Em relação ao valor do momento de dipolo da configuração de mínimo global (tabela 6.2), observamos uma redução de menos de 1% para o valor médio obtido na simulação, no caso do funcional GGA PBE. Já para os funcionais de E_{xc} GGA BLYP e metaGGA notamos um aumento de 7% e 11%, respectivamente.

Para compreender melhor a distribuição dessa grandeza no decorrer da simulação graficamos os histogramas correspondentes (figura 6.11). Observamos nesses gráficos que a distribuição do momento de dipolo do dímero é bastante assimétrica em relação ao valor médio e que valores acima dele ocorrem com frequência alta. Além disso, notamos uma maior similaridade entre os gráficos das aproximações GGA BLYP e o metaGGA, e que esses diferem do caso GGA PBE. Essa semelhança também pode ser vista no gráfico da distribuição angular da ligação de hidrogênio (fig. 6.7), que possui uma forte correlação com o momento de dipolo.

Figura 6.11: Histograma da distribuição do momento de dipolo para o dímero obtido das simulações MC com os diferentes funcionais de E_{xc} : GGA PBE, GGA BLYP e metaGGA (a seta indica o valor médio obtido para cada uma das aproximações).

Uma característica interessante dessas distribuições é que o momento de dipolo do dímero assume valores superiores à simples soma vetorial dos dipolos de cada monômero isolado. Conforme apresentado na tabela 6.1, obtivemos $1,83 D$ para o momento de dipolo da molécula de água isolada. Assim, o maior valor que o dímero poderia

ter seria $3,66 D$, se o seu dipolo fosse representado pelo maior valor possível de uma soma vetorial dos momentos de dipolo dos monômeros. Análises mais detalhadas em relação às mudanças no momento de dipolo estão sendo feitas, inclusive da mudança da densidade eletrônica para configurações representativas do sistema.

Ilustramos nas figuras 6.12 e 6.13 configurações que apresentam dipolo baixo e alto, respectivamente, sendo as setas uma representação do momento de dipolo de cada molécula. Nessas duas geometrias, o valor do comprimento da ligação entre os átomos de Oxigênio é de aproximadamente 5% superior em relação à geometria de mínimo global de energia. Para o ângulo relacionado à ligação de hidrogênio, $\widehat{OHO}$, notamos uma variação maior no caso da configuração com dipolo baixo (fig. 6.12), da ordem de 22%. Nesse caso, a ligação de hidrogênio não é mais linear (isto é, $\widehat{OHO} \sim 180^\circ$) e o ângulo tem valor da ordem de 130° . No outro extremo (fig. 6.13), esse ângulo é da ordem de 165° , isto é, uma diferença de 8% em relação ao ângulo linear.

Figura 6.12: Ilustração de configuração com momento de dipolo pequeno ($\mu = 0,2 D$). A seta ilustra o momento de dipolo de cada molécula.

Figura 6.13: Ilustração de configuração com momento de dipolo alto ($\mu = 4,1 D$). A seta ilustra o momento de dipolo de cada molécula.

6.2.2 Movimentos intramoleculares

Como descrito na seção anterior, uma aproximação bastante utilizada em simulações MC é considerar os comprimentos e os ângulos das ligações químicas rígidos, com o valor determinado a partir da configuração de equilíbrio da molécula. Os resultados obtidos de várias simulações da literatura mostraram que essa é uma boa aproximação para diversas situações, como por exemplo para a água líquida, tanto em simulações clássicas [111] quanto para as de primeiros princípios [104].

No entanto, existem casos em que a flexibilidade das moléculas é relevante, como por exemplo no caso da hidratação de íons ou de moléculas. Mesmo no caso da água pura, mas considerando situações de altas temperaturas e densidades, a dissociação intramolecular passa a ser um evento comum e portanto simulações com a aproximação de moléculas rígidas provavelmente não descrevem corretamente o sistema.

Entretanto, como já foi previamente mencionado, a inclusão explícita dos movimentos intramoleculares tem alguns problemas, como a questão do tempo de integração e da diferença de escala de energia associada aos movimentos. Uma possibilidade para resolver essas questões seria realizar simulações considerando-se todos os graus de liberdade quanticamente, como é feito na técnica de integrais de caminho com Dinâmica Molecular (PIMD – *Path Integrals Molecular Dynamics*). Entretanto, isso ainda requer um enorme tempo computacional e é inviável para a maioria das aplicações.

Outra possibilidade é utilizar os modelos clássicos que incluem termos específicos para o tratamento dos movimentos intramoleculares nos potenciais de interação entre as moléculas, com diferentes graus de complexidade. Um exemplo interessante é o modelo proposto por B. Hess [112], em que os graus de liberdade internos são aproximados pelo potencial de um oscilador harmônico quântico, enquanto os graus intermoleculares são descritos via potenciais empíricos. Porém, esses modelos clássicos ainda continuam com os problemas de transferabilidade e de especificidade caracterís-

tivos dos potenciais empíricos.

Dessa maneira, propomos nesse trabalho uma nova abordagem para a simulação de sistemas em que o ajuste das distâncias intramoleculares seja importante. O procedimento consiste em combinar simulação Monte Carlo *ab initio* de moléculas rígidas com otimização das coordenadas intramoleculares via a técnica de Gradiente Conjugado (GC).

O objetivo da metodologia é permitir que as ligações e ângulos intramoleculares se ajustem localmente para o seu mínimo, de forma adiabática, numa espécie de “aproximação de Born-Oppenheimer”. Assim, os modos vibracionais inter e intramoleculares continuam desacoplados e portanto não ocorrem os problemas relacionados às diferentes escalas de energia e tempo.

O algoritmo de simulação da metodologia implementada consiste em duas etapas: primeiramente, realiza-se um ciclo de passos MC considerando as moléculas rígidas e portanto os movimentos permitidos são apenas o de translação do centro de massa e o de rotação rígida em torno de um dado eixo. Em seguida, o sistema é minimizado localmente utilizando o GC, sendo realizados apenas movimentos intramoleculares, sem permitir que as moléculas saiam dos seus planos originais; depois retorna-se ao MC e repete-se esse ciclo completo até o fim da simulação. As configurações geradas durante o processo GC não são consideradas nos cálculos de média do MC.

A figura 6.14 a seguir ilustra simplificada o algoritmo de simulação e os movimentos permitidos em cada etapa (MC e GC). Na figura 6.15 ilustramos os movimentos intramoleculares realizados durante o processo de otimização.

Os movimentos intramoleculares também poderiam ser feitos por meio da técnica de MC. Assim teríamos duas classes de movimentos independentes durante a simulação e o problema de diferença na escala de energia também não ocorreria. No entanto, como o objetivo dos movimentos intramoleculares é basicamente permitir que o sistema

Figura 6.14: Algoritmo de simulação Monte Carlo em conjunto com otimização dos graus de liberdade intramoleculares via GC.

Figura 6.15: Ilustração dos movimentos intramoleculares realizados na etapa de otimização de geometria, via a técnica de GC.

se adapte (minimize) localmente, optamos por utilizar a técnica GC, pois ela é mais eficiente computacionalmente na otimização de geometrias quando comparada com o MC.

Como primeira aplicação da metodologia estudamos o dímero de água, por esse ser o menor sistema em que os dois tipos de ligação (intra e intermoleculares) aparecem. A simulação foi realizada apenas considerando o funcional de E_{xc} GGA BLYP, dado que essa é a aproximação mais utilizada nos estudos de água [103, 106]. Os parâmetros relacionados aos cálculos de energia total nesse caso foram os mesmos dos utilizados nas simulações considerando os monômeros rígidos. Além disso, a simulação também foi feita considerando o sistema isolado e à temperatura constante de 150 K,

sendo a geometria inicial a de mínimo de energia do dímero (ilustrada na figura 6.2 e parâmetros estruturais dados nas tabelas 6.2 e 6.3).

Para a etapa de simulação MC com as moléculas rígidas realizamos os mesmos procedimentos de modificação das configurações das simulações anteriores (e descrito no capítulo 3). Após cada 150 passos MC realizamos a otimização via GC, totalizando 40000 passos MC ao fim da simulação. A escolha inicial do intervalo entre MC e GC foi baseada no tempo de correlação obtido nas simulações anteriores. Porém, o tempo de correlação obtido para essa simulação é bem menor quando comparado com os das simulações anteriores, sendo de apenas 40 passos MC. Uma razão para essa diferença pode ser o fato do ajuste local das distâncias mudar mais as configurações e portanto descorrelacioná-las mais rapidamente (ou seja, num número menor de passos). Porém, um estudo mais detalhado para determinar qual o melhor intervalo para realizar a otimização local da geometria já está sendo realizado e esse poderá nos fornecer mais informações sobre o τ .

Analogamente ao realizado para as simulações considerando os monômeros rígidos, graficamos a função de distribuição radial entre os átomos de Oxigênio e Hidrogênio e das combinações possíveis entre eles com os dados dessa simulação. As figuras 6.16 a 6.17 ilustram essas RDFs obtidas na simulação considerando os movimentos intramoleculares, comparadas com as obtidas anteriormente na seção 6.2.1 para a aproximação de E_{xc} GGA BLYP.

Na simulação considerando o ajuste local dos comprimentos e ângulos de ligações intramoleculares, observamos que as posições dos picos nas RDFs não diferem muito das obtidas para a aproximação de moléculas rígidas. Porém, de modo geral, as funções agora são mais estreitas, indicando flutuações menores dos comprimentos de ligações.

Também analisamos a função de distribuição angular do ângulo referente à ligação de hidrogênio para essa simulação (a figura 6.19 ilustra essa função). Notamos agora que não existem grandes variações desse ângulo e que o caráter linear da ligação

Figura 6.16: Função de distribuição radial oxigênio-oxigênio nas duas simulações MC realizadas (aproximação de monômeros rígidos e considerando movimentos intramoleculares) para o funcional GGA BLYP.

Figura 6.17: Função de distribuição radial hidrogênio-hidrogênio nas duas simulações MC realizadas (aproximação de monômeros rígidos e considerando movimentos intramoleculares) para o funcional GGA BLYP.

Figura 6.18: Função de distribuição radial oxigênio-hidrogênio nas duas simulações MC realizadas (aproximação de monômeros rígidos e considerando movimentos intramoleculares) para o funcional GGA BLYP.

é mantido durante toda a simulação. No entanto, essa característica pode estar relacionada a um efeito estatístico (número de passos MC insuficientes) e portanto essa simulação ainda está sendo finalizada.

Outra característica observada para essa simulação foi a variação do comprimento e do ângulo das ligações intramoleculares, conforme ilustrado nas figuras 6.20 e 6.21. Notamos que mesmo para um sistema simples como o dímero, a distância d_{OH} e o ângulo $\widehat{HOH}$ são grandezas sensíveis à coordenação da ligação de hidrogênio e às interações intermoleculares.

Além disso, observa-se que a dispersão para o comprimento da ligação d_{OH} é da mesma ordem de grandeza da diferença entre os comprimentos da ligação da molécula doadora e da receptora da ligação de hidrogênio. Na figura 6.20 notamos que a distância d_{OH} referente à ligação de hidrogênio tende a diminuir em relação à configuração de referência, enquanto o pico maior relacionado às outras ligações intramoleculares mostra uma flutuação em torno da distância original. No caso do ângulo $\widehat{HOH}$ intra-

Figura 6.19: Função de distribuição angular para o ângulo da ligação de hidrogênio ($\widehat{O_D H_D O_A}$), obtida da simulação considerando movimentos intramoleculares e com o funcional GGA BLYP para E_{xc} .

Figura 6.20: Variação do comprimento de ligação intramolecular, d_{OH} , no decorrer da simulação MC para o funcional de E_{xc} GGA BLYP. A linha tracejada indica o valor dessa distância para a molécula doadora na ligação de hidrogênio da configuração de mínimo global de energia, e a pontilhada à da molécula receptora.

Figura 6.21: Variação do ângulo intramolecular, $\widehat{HOH}$, no decorrer da simulação MC para o funcional de E_{xc} GGA BLYP. A linha pontilhada indica o valor desse ângulo para a configuração de mínimo global de energia.

molecular (fig. 6.21), observamos que ocorre um aumento do seu valor original.

Como vimos na seção anterior, o momento de dipolo também é uma grandeza bastante sensível à mudança de configuração do sistema. Dessa forma, também analisamos a variação dessa propriedade para a simulação MC com ajuste dos graus de liberdade intramoleculares, ilustrada na figura 6.22. O histograma correspondente é mostrado na figura 6.23.

O valor médio do dipolo obtido nessa simulação é de $\bar{\mu} = 2,9 \pm 0,2 D$ (lembrando que o erro foi obtido via equação (3.18), apresentada no capítulo 3). Apesar do dipolo também apresentar uma grande variação no decorrer dessa simulação, vemos que sua dispersão é um pouco menor quando comparada com os resultados obtidos das simulações anteriores. No entanto, as razões que ocasionam isso ainda estão sendo investigadas.

No histograma da distribuição do dipolo (figura 6.23) notamos que a ocorrência

Figura 6.22: Variação do momento de dipolo do dímero de água durante a simulação MC com movimentos intramoleculares, realizada com o funcional E_{xc} GGA BLYP.

Figura 6.23: Histograma da distribuição do momento de dipolo para o dímero obtido da simulação MC com movimentos intramoleculares e com monômeros rígidos, para o funcional de E_{xc} GGA BLYP (a seta indica o valor médio).

de valores baixos é muito menor quando comparado com os histogramas obtidos das simulações com os monômeros rígidos. Mas como vimos na distribuição angular das simulações considerando os movimentos intramoleculares (fig. 6.19), não há uma variação muito grande do ângulo da ligação de hidrogênio e portanto as configurações (como a ilustrada na figura 6.12) ainda não foram verificadas no decorrer da simulação MC.

Assim, finalizamos esse capítulo no qual mostramos os resultados obtidos das simulações Monte Carlo *ab initio* utilizando duas abordagens: a de considerar os monômeros como corpos rígidos e a de combinar o MC com otimizações locais de geometria. Notamos nesse último caso que as mudanças das coordenadas intramoleculares não são desprezíveis. No entanto, para uma melhor compreensão de sua importância análises mais detalhadas ainda devem ser feitas e outros sistemas estudados.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho apresentamos a implementação do método Monte Carlo de primeiros princípios (AIMC), no qual a energia total das configurações dos sistemas são calculadas via o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Essa abordagem permite o estudo de diferentes propriedades e sistemas à temperatura finita com a alta precisão dos cálculos de primeiros princípios. Em relação ao tempo computacional, o AIMC é competitivo quando comparado com simulações de Dinâmica Molecular *ab initio* (AIMD).

Uma das vantagens do método Monte Carlo *ab initio* quando comparado com as simulações clássicas é a possibilidade de se obter propriedades eletrônicas, como o dipolo, no decorrer da simulação, sem a necessidade de cálculos posteriores. Outra característica importante é que o espaço de fase amostrado está baseado numa distribuição de energia quântica e não clássica. Além disso, não é necessário conhecimento prévio do potencial de interação entre os átomos. Dessa forma, as aproximações feitas são basicamente três: a separação de Born-Oppenheimer, a escolha da aproximação para o funcional da energia de troca e correlação na DFT e a utilização de pseudopotenciais.

Como aplicação inicial da metodologia estudamos o comportamento estrutural e energético de um aglomerado de Silício (Si_5), em função da temperatura e conside-

rando três aproximações diferentes para o funcional de energia de troca e correlação. Em particular, analisamos o processo de transição entre o isômero com energia mais baixa (mínimo global) para o seguinte em termos energéticos (um mínimo local). Notamos um comportamento da temperatura de transição de fase diferente da observada na literatura para a transição entre o sólido e líquido do cristal de Silício em fase condensada. No caso do aglomerado, a menor temperatura é obtida para o metaGGA, em seguida a do GGA e por último a do LDA; ao contrário do observado no caso do cristal.

A temperatura de transição para o aglomerado foi calculada tanto a partir de análises diretas dos resultados das simulações MC quanto por um modelo baseado nas probabilidades de ocorrência de cada um dos isômeros. Esses dois resultados estão coerentes entre si e também estão relacionados com a diferença de energia entre os isômeros obtida para cada um dos funcionais E_{xc} utilizados.

A segunda aplicação foi o estudo do dímero de água, por ele ser um protótipo de ligações de hidrogênio. Inicialmente, simulamos considerando a aproximação de corpos rígidos, isto é, as coordenadas intramoleculares são fixas. Nessa etapa, analisamos o comportamento estrutural energético e do dipolo considerando diferentes funcionais para E_{xc} . Nesse caso, notamos indícios de que a aproximação metaGGA melhora a descrição de sistemas fracamente ligados, quando comparado com o funcional GGA PBE (livre de parâmetros empíricos). No entanto, essa característica ainda deve ser melhor investigada.

Em seguida, propomos uma nova abordagem para simulações de água, na qual o MC *ab initio* considerando as moléculas rígidas é combinado com otimizações locais das coordenadas intramoleculares. Notamos que a variação da distância e do ângulo intramoleculares não é desprezível. No entanto, estudos mais detalhados a respeito dessa aproximação ainda precisam ser feitos. De qualquer forma, ela pode ser uma boa ferramenta nos estudos de sistemas em que a flexibilidade dos graus intramoleculares

são importantes, como por exemplo, na hidratação de íons.

Pretendemos prosseguir essa linha de pesquisa de simulações *ab initio* estudando sistemas mais complexos e outras propriedades. Dessa maneira, pretendemos obter diagramas de fase e estudar aglomerados moleculares carregados e/ou heterogêneos (por exemplo, sistemas de água interagindo com outras moléculas e íons). Para tanto, implementaremos o MC para o *ensemble NPT* e técnicas de integração termodinâmica (em particular, a denominada *reversible scaling*).

Outro tópico de interesse é o estudo de interfaces entre líquido e vapor. Assim, pretendemos desenvolver uma metodologia do tipo QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*) para acoplar uma região de superfície (tratada via AIMC) e uma região de *bulk*, tratada com potenciais clássicos.

Apêndice A

Gráficos

A.1 Simulações Monte Carlo Si_5

Os gráficos a seguir são referentes à seção 5.2 do capítulo 5.

Figura A.1: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 1500\text{ K}$; na aproximação para E_{xc} GGA.

Figura A.2: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 1500\text{ K}$; na aproximação para E_{xc} metaGGA.

Figura A.3: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 1800\text{ K}$; na aproximação para E_{xc} GGA.

Figura A.4: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 1800\text{ K}$; na aproximação para E_{xc} metaGGA.

Figura A.5: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 2000\text{ K}$; na aproximação GGA.

Figura A.6: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 2000\text{ K}$; na aproximação metaGGA.

Figura A.7: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 2200\text{ K}$; na aproximação metaGGA.

Figura A.8: Variação da energia total em relação ao valor médio, em função do número de passos, para a simulação à $T = 2800\text{ K}$; na aproximação LDA.

Figura A.9: Flutuação do comprimento de ligação (BLF) em função dos passos MC para as simulações feitas com o funcional LDA.

Figura A.10: Flutuação do comprimento de ligação (BLF) em função dos passos MC para as simulações feitas com o funcional GGA.

Referências Bibliográficas

- [1] M. P. Allen e D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York, (1989).
- [2] K. Binder e D. W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer, Heidelberg, (1997).
- [3] M. E. J. Newman e G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford, New York, (1999).
- [4] P. Hohenberg e W. Kohn. *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [5] W. Kohn e L. J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [6] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [7] S. Kurth, J. P. Perdew e P. Blaha. *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889 (1999).
- [8] J. P. Perdew e Y. Wang. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [9] C. Lee, Y. Wang e R. G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [11] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan e P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [12] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov e G. E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).

-
- [13] M. Born e J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [14] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover, Mineola, (1996).
- [15] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Livraria da Física, São Paulo, (2004).
- [16] E. Runge e E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [17] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926).
- [18] E. Fermi. *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [19] M. Levy. *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [20] J. P. Perdew e M. Levy. *Phys. Rev. B* **56**, 16021 (1997).
- [21] J. P. Perdew e A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [22] D. M. Ceperley e B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [23] U. von Barth e L. Hedin. *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [24] S.-K. Ma e K. A. Brueckner. *Phys. Rev.* **165**, 18 (1968).
- [25] D. C. Langreth e J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [26] A. D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [27] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [28] J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [29] S. K. Ghosh e R. G. Parr. *Phys. Rev. A* **34**, 785 (1986).
- [30] A. D. Becke e M. R. Roussel. *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).

- [31] T. van Voorhis e G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- [32] V. N. Staroverov J. P. Perdew, J. Tao e G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **120**, 6898 (2004).
- [33] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao e J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **69**, 075102 (2004).
- [34] J. Tao e J. P. Perdew. *J. Chem. Phys.* **122**, 114102 (2005).
- [35] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao e J. P. Perdew. *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
- [36] P. S. Svendsen e U. von Barth. *Phys. Rev. B* **54**, 17402 (1996).
- [37] C. Adamo, M. Ernzerhof e G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **112**, 2643 (2000).
- [38] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [39] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García e J. M. Soler. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809 (1999).
- [40] U. von Barth e C. D. Gelatt. *Phys. Rev. B* **21**, 2222 (1979).
- [41] J. C. Phillips e L. Kleinman. *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [42] G. D. Bachelet, D. R Hamann e M. Schlüter. *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [43] N. Troullier e J. L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [44] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [45] G. P. Kerker. *J. Phys. C* **13** (1980).
- [46] R. Car e M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).

-
- [47] N. M. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [48] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky e W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, New York, (2003).
- [49] J. R. Chelikowsky, N. Troullies, X. Jing, D. Dean, N. Binggeli, K. Wu e Y. Saad. *Comput. Phys. Commun.* **85**, 325 (1995).
- [50] B. Raoult e J. Farges. *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 430 (1973).
- [51] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff e H. Haberland. *Nature* **393**, 238 (1998).
- [52] M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte¹, M. Zhang, E. A. Olson, A. T. Kwan, R. S. Berry e L. H. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3560 (2000).
- [53] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath e L. H. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99 (1996).
- [54] T. Bachelis, H.-J. Güntherodt e R. Schäfer. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1250 (2000).
- [55] D. D. Frantz. *J. Chem. Phys.* **115**, 6136 (2001).
- [56] K. Raghavachari e V. Logovinsky. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2853 (1985).
- [57] K. Raghavachari. *J. Chem. Phys.* **84**, 5672 (1986).
- [58] K. Raghavachari e C. M. Rohlfing. *J. Chem. Phys.* **89**, 2219 (1988).
- [59] D. Tomanek e M. A. Schluter. *Phys. Rev. B* **36**, 1208 (1987).
- [60] C. H. Patterson e R. P. Messmer. *Phys. Rev. B* **42**, 7530 (1990).
- [61] J. C. Grossman e L. Mitas. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1323 (1995).

-
- [62] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman e W. L. Brown. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2246 (1985).
- [63] S. Li, R. J. Van Zee, W. Weltner Jr. e K. Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 275 (1995).
- [64] M. F. Jarrold. *Science* **252**, 1085 (1991).
- [65] S. Fuke, K. Tsukamoto, F. Misaizu e M. Sanekata. *J. Chem. Phys.* **99**, 7807 (1993).
- [66] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [67] F. H. Stillinger e T. A. Weber. *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [68] R. E. Honig. *J. Chem. Phys.* **22**, 1610 (1954).
- [69] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, Y. Liu e R. E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **138**, 119 (1987).
- [70] J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q.-L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel e R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.* **83**, 5520 (1985).
- [71] M. L. Mandich, W. D. Reents Jr. e V. E. Bondybey. *J. Phys. Chem.* **90**, 2315 (1986).
- [72] M. F. Jarrold, J. E. Bower e K. Creegan. *J. Chem. Phys.* **90**, 3615 (1989).
- [73] M. F. Jarrold e J. E. Bower. *J. Phys. Chem.* **92**, 5702 (1988).
- [74] Q.-L. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel e R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.* **88**, 1670 (1988).
- [75] S. Wei, R. N. Barnett e U. Landman. *Phys. Rev. B* **55**, 7935 (1997).

- [76] C. Zhao e K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.* **116**, 3690 (2002).
- [77] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, D. A. Drabold e J. D. Dow. *Phys. Rev. B* **41**, 12750 (1990).
- [78] E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold e W. L. Brown. *Nature* **366**, 42 (1993).
- [79] T. R. Dyke, K. M. Mack e J. S. Muenter. *J. Chem. Phys.* **66**, 498 (1977).
- [80] S. S. Xanthea e T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **99**, 8774 (1993).
- [81] X. Xiu e III W. A. Goddard. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2305 (2004).
- [82] T. R. Dyke. *J. Chem. Phys.* **66**, 492 (1977).
- [83] B. J. Smith, D. J. Swanton, J. A. Pople, H. F. Schaefer III e L. Radom. *J. Chem. Phys.* **92**, 1240 (1990).
- [84] O. Sugino e R. Car. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1823 (1995).
- [85] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, (1996).
- [86] D. Alfè e M. J. Gillan. *Phys. Rev. B* **68**, 205212 (2003).
- [87] X. Wang, S. Scandolo e R. Car. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 185701 (2005).
- [88] P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).
- [89] P. Pulay. *J. Comp. Chem.* **13**, 556 (1982).
- [90] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho. *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [91] P. P. M. Venezuela. *Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Elementos do Grupo V em Semicondutores Amorfos*. Tese de doutoramento, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1996).

- [92] A. H. Narten e H. A. Levy. *J. Chem. Phys.* **55**, 2263 (1971).
- [93] A. K. Soper e M. G. Phillips. *Chem. Phys.* **107**, 47 (1986).
- [94] A. K. Soper, F. Bruni e M. A. Ricci. *J. Chem. Phys.* **106**, 247 (1997).
- [95] J. M. Sorenson, G. Hura, R. M. Glaeser e T. Head-Gordon. *J. Chem. Phys.* **113**, 9149 (2000).
- [96] A. K. Soper. *Chem. Phys.* **258**, 121 (2000).
- [97] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. A. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson e A. Nilsson. **304**, 995 (2004).
- [98] D. Prendergast e G. Galli. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 215502 (2006).
- [99] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen e R. J. Saykally. **306**, 851 (2004).
- [100] M. Sprik, J. Hutter e M. Parrinello. *J. Chem. Phys.* **105**, 1142 (1996).
- [101] P. L. Silvestrelli e M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3308 (1999).
- [102] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter e M. Parrinello. *Science* **291**, 2121 (2001).
- [103] J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi e G. Galli. *J. Chem. Phys.* **120**, 300 (2004).
- [104] M. Allesch, E. Schwegler, F. Gygi e G. Galli. *J. Chem. Phys.* **120**, 5192 (2004).
- [105] I-F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M. L. Klein, F. Mohamed, M. Krack e M. Parrinello. *J. Phys. Chem. B* **108**, 12990 (2004).

- [106] M. V. Fernández-Serra e E. Artacho. *J. Chem. Phys.* **121**, 11136 (2004).
- [107] W. S. Benedict, N. Gailar e E. K. Plyler. *J. Chem. Phys.* **24**, 1139 (1956).
- [108] T. R. Dyke e J. S. Muentner. *J. Chem. Phys.* **59**, 3125 (1973).
- [109] R. M. Bentwood, A. J. Barnes e W. J. O. Thomas. *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 391 (1980).
- [110] A. J. Tursi e E. R. Nixon. *J. Chem. Phys.* **52**, 1521 (1970).
- [111] M. W. Mahoney e W. L. Jorgensen. *J. Chem. Phys.* **112**, 8910 (2000).
- [112] B. Hess, H. Saint-Martin e H. J. C. Berendsen. *J. Chem. Phys.* **116**, 9602 (2002).