Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Desenvolvimento de novas aproximações para simulações *ab initio*.

Luana Sucupira Pedroza

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Comissão Examinadora:

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

Prof.^a Helena Maria Petrilli (IF/USP)

Prof. Alex Antonelli (UNICAMP)

Prof. Márcio T. do Nascimento Varella (UFABC)

Prof. Paulo B. Miranda (IFSC/USP)

São Paulo

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Pedroza, Luana Sucupira

Desenvolvimento de novas aproximações para
simulações ab initio. São Paulo, 2010.

Tese (Doutorado) - 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. Estrutura eletrônica;
2. Física da matéria condensada;
3. Física Computacional
4. Física Teórica;

USP/IF/SBI-084/2010

*Ao meu avô Newton Sucupira
(in memoriam)*

“A curiosidade é mais importante do que o conhecimento.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao meu orientador, o Prof. Antônio José Roque da Silva, meus sinceros agradecimentos por todos esses anos de convívio científico, pela dedicação e incentivos para a minha formação como pesquisadora, pela confiança depositada e pela amizade.

Ao Prof. Adalberto Fazzio por todos os ensinamentos, discussões produtivas e o apoio concedido. Ao Prof. Klaus Capelle pela oportunidade de realizar os trabalhos sobre DFT e por todos os ensinamentos.

Aos meus pais e irmãos, por toda a compreensão, incentivo, amor, carinho, apoio incondicional que sempre me deram e que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho. Ao meu pai por sempre me ensinar Física e acompanhar minha carreira acadêmica.

Aos amigos e companheiros de sala, Rodrigo, Pedro e Alberto pelos bons momentos juntos e pelas constantes ajudas cotidianas. A todos do grupo SAMPA (atuais e ex-alunos), pelas discussões, cafés e diversões. Em especial, agradeço ao Matheus, Thiago e Renato. Aos Profs. Alexandre Rocha e Márcio Varella por todas suas contribuições.

Ao Rafael e Lorena pela amizade e companheirismo nesses anos. À querida amiga Talita por estar sempre ao meu lado. Aos amigos que me acompanharam durante o doutorado e me ajudaram de diversas maneiras Ferenc, Priscila, Maurício, Alan, Margarida, Mariana, Viviane, Carol, Simone, Nelson, Stella, Álvaro, pessoal dos Móveis, Marina, Julián, Raphael e Tiago.

Às primas-irmãs-amigas Lu, Maria Odette, Caru, Nanda e Mari pelo apoio, conversas, incentivos e por terem tornado minha estadia em São Paulo muito mais agradável. A toda minha família, em especial à paulistana, pela união e pelos e-mails que alegravam meus dias.

Aos funcionários Marisa, Sandra, Éber e Paula pela prestatividade.

À Fapesp pelo apoio financeiro e ao CENAPAD/Unicamp pelo apoio computacional.

Resumo

Simulações computacionais são ferramentas essenciais para a compreensão num nível microscópico de diversos fenômenos que ocorrem na natureza. Em particular, simulações *ab initio*, isto é, de primeiros princípios, podem prever novas propriedades e auxiliar na interpretação de resultados experimentais, sem a necessidade de potenciais empíricos os quais são ajustados para uma específica configuração do sistema. No entanto, mesmo para simulações *ab initio* são necessárias aproximações tanto para o cálculo de estrutura eletrônica quanto para a descrição dos movimentos nucleares. Nesta tese, novas aproximações para o funcional de energia de troca e correlação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são propostas e testadas no cálculo de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Para a descrição dos movimentos nucleares a técnica de Monte Carlo é utilizada, porém as energias totais são obtidas com a DFT. Propomos também uma nova metodologia que permite descrever movimentos intramoleculares de sistemas cujas frequências de vibração não podem ser tratadas classicamente. Como aplicações estudamos aglomerados de água e água líquida, mostrando a relevância dessa nova metodologia na descrição de propriedades estruturais, vibracionais e de momento de dipolo desses sistemas.

Abstract

Computer simulations are essential tools for a microscopic understanding of many processes that occur in nature. In particular, *ab initio* simulations, i.e., first principles simulations, can predict new properties and support experimental results, without the need to use empirical potentials which are fitted for a specific configuration of the system. However, even in *ab initio* simulations it is necessary to do approximations for the electronic structure calculations and for the description of the nuclear movements. In this thesis, new approximations for the exchange-correlation energy functional of Density Functional Theory (DFT) are proposed and tested for atoms, molecules and solids. The description of the nuclear movements was done using the Monte Carlo technique, however the total energy calculations were obtained by DFT. We also propose a new methodology which allows the description of intramolecular movements whose vibrational frequencies can not be treated classically. As an illustration, we have studied water clusters and liquid water, showing the relevance of this new methodology on the description of structural, vibrational and of the dipole moment of these systems.

Sumário

1	Introdução	1
2	Cálculos de Estrutura Eletrônica	7
2.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	9
2.2	Equações de Kohn-Sham	11
2.3	Aproximações para o funcional de troca e correlação E_{xc}	16
3	Novas aproximações na DFT	21
3.1	Novas aproximações do tipo GGA PBE	21
3.1.1	Funcionais $PBE(\beta, \mu, \lambda = \lambda_{LO})$	25
3.1.2	Funcionais $PBE(\beta, \mu, \lambda = \lambda_{EL})$	30
3.1.3	Funcionais $PBE(\beta, \mu, \lambda)$ em cálculos com todos os elétrons	32
3.2	Novas aproximações do tipo metaGGA	37
3.3	Implementação de funcionais dependentes dos orbitais	43
4	Simulação Computacional	47
4.1	Método de Monte Carlo	47
4.1.1	Implementação do método Monte Carlo	51

4.2	Simulações considerando movimentos intramoleculares	57
5	Aglomerados de água	63
5.1	Caracterização dos aglomerados de água	66
5.2	Simulações <i>ab initio</i> Monte Carlo	78
5.2.1	Dímero de água: protótipo da ligação de hidrogênio	79
5.2.2	Pequenos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$	85
5.2.3	Momento de dipolo	91
5.2.4	Efeitos da correção de van der Waals	97
6	Espectro vibracional	103
6.1	Frequências de estiramento da ligação OH para os aglomerados de água	104
6.1.1	Efeito da correção de van der Waals e da temperatura	111
6.2	Energia de ponto zero	113
7	Água líquida	119
7.1	Simulações <i>ab initio</i> Monte Carlo	122
7.1.1	Funções de distribuição radial entre pares	124
7.1.2	Número de ligações de hidrogênio	126
7.1.3	Distâncias OH intramoleculares	127
7.2	Frequências de estiramento da ligação OH para a água líquida	129
8	Conclusões e perspectivas	133
A	Material suplementar do Capítulo 3	139
A.1	Resultados para novas aproximações do tipo GGA PBE	139

A.1.1	Funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda = \lambda_{LO})$	139
A.1.2	Funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda = \lambda_{EL})$	144
A.1.3	Funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ em cálculos com todos os elétrons . . .	146
A.2	Resultados para novas aproximações do tipo metaGGA	148
A.3	Resultados utilizando a autoconsistência escalada globalmente (GSSC)	151
B	Material suplementar do Capítulo 5	161
B.1	Tempo de correlação	161
B.2	Caracterização dos aglomerados de água	163
B.3	Simulações Monte Carlo	171
B.3.1	Pequenos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$	171
B.3.2	Momento de dipolo	174
B.3.3	Efeitos da correção de van der Waals	176
C	Material suplementar do Capítulo 7	179
C.1	Simulações <i>ab initio</i> Monte Carlo	179
	Referências Bibliográficas	183

Capítulo 1

Introdução

Simulações computacionais, aliadas com o desenvolvimento de algoritmos mais eficientes e o rápido avanço tecnológico na área de computação, permitem que atualmente diversos processos físicos e químicos sejam tratados detalhadamente num nível microscópico de forma muito acurada. Elas podem fornecer informações sobre situações nas quais resultados analíticos não podem ser obtidos, ou ainda, nas quais dados experimentais não são viáveis (ou os dados são escassos), sendo portanto de grande importância para predições de novos fenômenos. Além disso, as simulações têm um papel fundamental para auxiliar na interpretação de resultados experimentais.

Outra área de grande interesse que se beneficia das simulações é o estudo de sistemas físicos à temperatura finita (diferente do zero absoluto). Dessa maneira pode-se estudar situações nas quais se deseja entender o comportamento do sistema em função da temperatura, como por exemplo para entender transições de fase. Também pode-se usar as simulações para fazer uma amostragem do espaço de fase e gerar configurações “características” de sistemas desordenados, como líquidos ou amorfos.

A qualidade dos resultados das simulações computacionais está basicamente relacionada ao método utilizado para o cálculo das energias/forças do sistema. Tradicio-

nalmente, potenciais empíricos têm sido utilizados para a descrição da interação entre as partículas nessas simulações. Geralmente, esses potenciais são funções das coordenadas intermoleculares e podem incluir termos de interação entre pares, três corpos e de ordens superiores, dependendo da natureza das interações e ligações químicas nos sistemas e sendo determinados por parâmetros empíricos (isto é, obtidos dos experimentos). A utilização desses potenciais permitiu o estudo de diversos sistemas como sólidos, líquidos, sistemas biológicos incluindo proteínas, membranas, etc.

A vantagem dos potenciais empíricos é que eles são calculados rapidamente quando comparados com simulações *ab initio*. Dessa forma, é possível realizar simulações de sistemas maiores e/ou por mais tempo. Entretanto, como esses potenciais são construídos para descrever com precisão o sistema próximo a certas configurações, não há nenhuma garantia de que a descrição seja igualmente boa em outras configurações muito distintas dessas. Isto é, há pouca transferabilidade do potencial e predictabilidade de novos fenômenos. Dessa forma, para ter um avanço nas simulações muitas vezes é necessário o uso da metodologia *ab initio*.

Por simulações *ab initio*, ou de primeiros princípios, estamos nos referindo a simulações em que os resultados são obtidos pelas hipóteses e equações básicas da mecânica quântica, e os únicos parâmetros utilizados são a carga, massa e constantes fundamentais. Em diversos estudos utilizando essas simulações novos fenômenos físicos e mecanismos microscópicos foram elucidados, os quais não seriam possíveis de se obter utilizando apenas potenciais empíricos.

Em princípio, para estudar sistemas de forma *ab initio* seria necessário apenas informar a composição do sistema (número atômico dos átomos constituintes) e resolver a equação da mecânica quântica (equação de Schrödinger no caso não-relativístico). No entanto, essa equação não tem solução analítica para os sistemas de interesse real e portanto modelos e aproximações precisam ser feitos para resolvê-la.

A primeira grande aproximação geralmente feita nas simulações computacionais

é a separação de Born-Oppenheimer (BO), que separa a dinâmica de núcleos e elétrons. Esta será apresentada com mais detalhes no Capítulo 2. Feito isso, teremos nas simulações uma parte referente aos núcleos e outra aos elétrons e pode-se obter uma superfície de energia potencial (SEP) associada ao sistema. Desse modo, surgem duas questões fundamentais associadas à essas simulações: a de como determinar essa SEP e a de como amostrá-la (isto é, como mover os átomos nela). Um dos grandes desafios nessa área é poder tratar as duas simultaneamente com a melhor precisão possível para cada uma.

No que se refere aos graus de liberdade eletrônicos, uma teoria que permite o estudo de sistemas relativamente grandes (da ordem de até milhares de átomos) de forma *ab initio* é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Essa, baseada no fato da energia total do sistema ser um funcional da densidade eletrônica, é uma teoria 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 qualidade dos resultados dos cálculos de estrutura eletrônica via DFT depende diretamente da qualidade da aproximação do funcional de energia de troca e correlação utilizado (além, claro, de outros parâmetros computacionais). Portanto, o estudo de novos funcionais é de extrema importância para o avanço desses cálculos. No Capítulo 2 abordaremos os fundamentos dessa teoria e mostraremos algumas de suas aproximações já estabelecidas na literatura. No Capítulo 3 demonstraremos que a partir da expressão do funcional denominado PBE (o mais utilizado nos cálculos de sólidos) é possível construir uma família de outros funcionais não-empíricos. Apesar da popularidade do PBE, mostraremos que ele não fornece os melhores resultados no caso dos sólidos.

No caso dos novos funcionais apresentados da família PBE a mudança em relação ao funcional original é feita na maneira de se obter alguns parâmetros, o que não altera

a eficiência computacional dos cálculos. No entanto, existem novos funcionais em que dada a complexidade da sua expressão não permite que os métodos usuais de cálculo sejam utilizados. Dessa maneira, apresentamos no Capítulo 3 uma implementação eficiente que pode ser utilizada com funcionais mais complexos.

Em relação a como fazer uma amostragem da SEP, as técnicas comumente usadas nas simulações mencionadas são os métodos de Monte Carlo (MC) [1–3] e Dinâmica Molecular (DM) [1]. Geralmente, os núcleos são tratados classicamente nesse processo de amostragem. O MC é um processo estocástico, isto é, baseado numa amostragem de configurações aleatórias e que não permite obter a evolução temporal do sistema. Além disso, nesse caso não é necessário o cálculo das forças dos sistemas, uma vez que o método é baseado em diferenças de energia. Já a DM é um processo determinístico que permite obter uma evolução dinâmica do sistema, utilizando as forças que agem sobre ele. No capítulo 4 mostraremos os fundamentos do MC e como ele pode ser implementado computacionalmente.

Simulações computacionais *ab initio* com cálculos de estrutura eletrônica obtidos via DFT já foram realizadas com sucesso para uma grande variedade de sistemas e propriedades. Esses cálculos foram realizados tanto para o estado fundamental e sem efeito de temperatura quanto considerando esse efeito e fazendo uma amostragem da SEP. Usualmente, a técnica de Dinâmica Molecular *ab initio* (AIMD) tem sido bastante empregada, nas suas duas vertentes: dinâmica de Car-Parrinello (CPMD) [4] e a de Born-Oppenheimer (BOMD) [5].

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, 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, implementamos o método de MC *ab initio* (AIMC) [6, 7], no qual as energias totais dos sistemas são calculadas via DFT. A descrição mais detalhada dessa implementação será apresentada no Capítulo 4.

Um dos sistemas que vem sendo bastante estudado com simulações *ab initio* nos últimos anos é a água, nas suas mais diferentes fases e formas puras, assim como interagindo com diferentes moléculas (água como solvente). Entretanto, apesar do avanço já obtido nessa área diversas questões permanecem em aberto. Uma delas é como descrever da melhor forma possível a molécula de água isoladamente e sua interação com as outras moléculas (as outras de água e possíveis outras). A dinâmica da rede de ligações de hidrogênio presente na água é responsável por diversas propriedades que ocorrem nesse sistema e entendê-la constitui um grande desafio para os modelos teóricos e experimentalmente.

Durante muitos anos, as simulações de água eram realizadas considerando cada molécula de água individualmente como um corpo rígido. No entanto, sabe-se (tanto experimentalmente quanto teoricamente) que ao participar de uma ligação de hidrogênio o comprimento da ligação OH da molécula é alterado. Portanto, ao impor o vínculo de corpos rígidos perde-se na descrição realística dos sistemas. Com a introdução do método de CPMD novas simulações foram realizadas permitindo que as moléculas de água fossem flexíveis. Porém dada a maneira como isso é realizado surgem problemas físicos e computacionais, pois graus de liberdade que deveriam ser tratados quanticamente são considerados de forma clássica.

Considerando esses aspectos, propomos no Capítulo 4 uma nova metodologia que permite incluir os movimentos intramoleculares, numa aproximação que não injeta energia continuamente aos modos que deveriam ser tratados quanticamente. Esse procedimento é feito combinando o AIMC considerando as moléculas rígidas com uma relaxação intramolecular. Dessa maneira, permitimos que as moléculas se adaptem

localmente de acordo com o ambiente em que se encontram.

Inicialmente, avaliaremos a nossa nova metodologia estudando aglomerados (*clusters*) pequenos de água. Dada a dimensão dos sistemas poderemos analisar mais detalhadamente como ocorrem as interações moleculares e comparar simulações rígidas com as que permitem os movimentos intramoleculares. Além disso, esses aglomerados estão presentes e são responsáveis por diversas reações químicas que acontecem na atmosfera. Os resultados obtidos via simulações *ab initio* para esses sistemas, $(\text{H}_2\text{O})_n$ (n até 10), são apresentados no Capítulo 5.

Em seguida, no Capítulo 7, estenderemos a aplicação dessa nova metodologia no estudo da água líquida. Investigaremos como as aproximações utilizadas (de corpos rígidos e permitindo os movimentos intramoleculares) alteram as estruturas locais das ligações de hidrogênio. Além disso estudaremos o efeito da temperatura nas simulações de água líquida utilizando a DFT.

Uma grande vantagem da nova metodologia é que uma vez que os hidrogênios são posicionados no mínimo local da SEP associada é possível agora obter as frequências associadas aos estiramentos das ligações OH. A análise desse espectro é extremamente importante por ser uma grandeza que pode ser comparada diretamente com dados experimentais, além de permitir a caracterização do arranjo molecular em termos das ligações de hidrogênio. Portanto, no Capítulo 6 mostraremos os resultados obtidos para essas frequências obtidos com a nossa metodologia para os aglomerados de água e para a água líquida.

Por fim, no Capítulo 8 são apresentadas as conclusões deste 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 para a realização desses cálculos. Neste Capítulo apresentamos os fundamentos de uma dessas metodologias *ab initio*: a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizada no trabalho.

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

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

na qual T_e é o operador energia cinética dos elétrons e T_n o 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 antissimétricas em relação à troca de quaisquer 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 separação de Born-Oppenheimer (BO) [8], baseada na diferença da escala de movimento dos núcleos e a dos elétrons. Devido a essa característica, podemos considerar que os elétrons (rápidos e leves) adaptam seu estado adiabaticamente às mudanças dos núcleos. O resultado desta aproximação é a separação do problema inicial em dois: um eletrônico e outro nuclear. Deste 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 (que depende diretamente das coordenadas dos elétrons, $\mathbf{r}$, e parametricamente das coordenadas nucleares, $\mathbf{R}$) 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 sobre energias rotacionais ou vibracionais de moléculas e sólidos.

Considerando a separação 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). Considerando as posições $\mathbf{R}_I$ para os núcleos como parâ-

metros 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.

Em relação à resolução do problema eletrônico, 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*” [9]. Nessas, 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 a solução exata, por exemplo aumentando o número de funções de base, a ordem de perturbação, etc.

No entanto, como Ψ é uma função de $3N$ variáveis, sendo N o número de elétrons, o tempo computacional desses métodos se torna inviável para sistemas grandes. Essa dificuldade motivou o desenvolvimento de uma nova metodologia para os cálculos eletrônicos: a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Na próxima seção mostraremos uma breve revisão sobre os fundamentos dessa teoria e 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 Ψ . Dessa maneira, o problema de $3N$ variáveis é reduzido a um de apenas três variáveis; o que reduz consideravelmente 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 com boa acurácia para diversos sistemas.

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.

A partir das idéias dos trabalhos de Thomas e Fermi [10,11] da década de 1920, Hohenberg e Kohn, em 1964, consolidaram a teoria do funcional da densidade na forma como é conhecida atualmente por meio de dois teoremas [12]. 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.

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:

$$E[\rho_0] = \left\langle \Psi[\rho_0] \left| \hat{H} \right| \Psi[\rho_0] \right\rangle, \quad (2.4)$$

na qual $\hat{H}$ 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 :

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho], \quad (2.5)$$

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

$$V[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

depende do sistema em questão e é este 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:

$$v(\mathbf{r}) = v[\rho_0(\mathbf{r})]. \quad (2.7)$$

Portanto, 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:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho'], \quad (2.8)$$

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.

2.2 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 a energia do estado fundamental deve ser construído. Nessa seção, mostraremos como a DFT se torna aplicável aos cálculos reais de estrutura eletrônica.

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

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

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

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

ou seja, deve-se resolver a equação

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left[E[\rho] - \mu \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0, \quad (2.11)$$

na qual μ é o multiplicador de Lagrange associado à equação (2.10).

O primeiro problema que se encontra é que a forma exata para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecida. Portanto deve-se fazer aproximações para esse termo. Uma primeira aproximação proposta foi a de Thomas-Fermi [10, 11]. 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 [13] 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, $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$. Apesar da forma funcional de $T_s[\rho]$ não ser conhecida exatamente, esse termo pode ser 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:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho] \\ &= T_s[\phi_i[\rho]] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int v\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

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 a interação coulombiana e o termo de Hartree, ou seja, $V_{ee} - V_H$. A vantagem de escrever o funcional da energia na forma da expressão (2.12) é que $E_{xc}[\rho]$ é tipicamente muito menor do que os termos conhecidos T_s , V_H e V . Assim, 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 [13] propuseram um modelo no qual considera-se um sistema auxiliar de elétrons sem interação com a mesma densidade do sistema físico real na qual os elétrons, obviamente, são interagentes. Para mostrar esse esquema, começamos escrevendo a minimização da energia expressa na equação (2.12), conforme a equação (2.11):

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} - \mu &= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \mu \\ &= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu, \end{aligned} \quad (2.13)$$

na qual o potencial de Hartree é dado por:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.14)$$

e

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.15)$$

é a derivada funcional da energia de troca e correlação, chamado de potencial de troca e correlação.

Considere agora 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:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ef}(\mathbf{r}) - \mu. \quad (2.16)$$

Comparando as equações (2.13) e (2.16), vemos que elas terão a mesma solução $\rho(\mathbf{r})$ se $v_{ef}(\mathbf{r})$ for expresso como:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

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,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_s^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.19)$$

As Equações (2.17) a (2.19) 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 (2.18), obtendo uma nova densidade através da equação (2.19). 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 do cálculo da 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 (2.18) 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 [14]. 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 comparação com os dados experimentais.

Resumindo, temos 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. Um

dos 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 está diretamente relacionada com a acurácia da aproximação escolhida para E_{xc} . Porém, ao contrário dos métodos usuais da Mecânica Quântica baseados na função de onda, na DFT não existe uma maneira sistemática para melhorar essas 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 aglomerados (*clusters*), o que nem sempre ocorre.

Podemos dividir o desenvolvimento de novas aproximações para o funcional de troca e correlação em duas linhas. 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. Essas aproximações têm a vantagem de fornecer bons resultados para as situações em que são propostas. No entanto apresentam pouca transferabilidade entre as classes de sistemas e não obedecem a certos vínculos formais conhecidos.

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 e com isso devem ser mais universais. Os funcionais não-empíricos não são ajustados para experimentos reais ou computacionais, porém são validados por eles.

Na próxima seção mostraremos alguns funcionais já estabelecidos na literatura. No Capítulo 3 apresentaremos nossas propostas para novas aproximações e os resultados obtidos com elas.

Além das questões já apresentadas, o avanço da DFT também depende de implementações computacionais cada vez mais eficientes, principalmente para os funcionais mais complexos. No caso desses funcionais com formas complexas poucas implementações disponíveis nos códigos atuais são completamente auto-consistentes. A principal razão para isso está relacionada com a dificuldade de se obter o potencial de troca

e correlação correspondente a uma dada aproximação de E_{xc} cuja forma depende de orbitais. No Capítulo 3 apresentaremos nossa proposta que possibilita contornar essa dificuldade.

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

A primeira aproximação proposta para E_{xc} , apresentada no trabalho inicial de Kohn e Sham [13], 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:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{lda}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.20)$$

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 [15] e dada por:

$$\varepsilon_x^{lda}(\rho) \equiv \varepsilon_x^{hom}(\rho) = \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3}. \quad (2.21)$$

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 (2.20). Nos trabalhos desta tese foi usada a parametrização de Perdew e Zunger [16] que reproduz os resultados do Monte Carlo Quântico obtidos por Ceperley e Alder [17].

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. 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. 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 para esses cálculos só ocorreu após o desenvolvimento, no decorrer da década de 1990, das aproximações que utilizam o gradiente da densidade.

Uma primeira tentativa de se ir 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 [18] e outros. Porém, essa simples expansão não representa um avanço consistente em relação a LDA [19], dado que essa série é condicionalmente convergente e portanto adicionar um termo não necessariamente melhora os resultados. Além disso, a GEA não obedece certas condições (vínculos formais) relevantes, como por exemplo ela viola a regra de soma para o buraco de troca e correlação [20].

Já as aproximações denominadas Aproximações Generalizadas com o Gradiente (GGA– *Generalized Gradient Approximation*) [21–24] denotam uma variedade de propostas para funcionais que partem da ideia da GEA porém modificam o comportamento do gradiente de maneira a preservar propriedades (vínculos) formais desejadas.

Genericamente, o funcional dessa aproximação pode ser expresso como:

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

ou seja, a energia de troca e correlação por partícula, $\varepsilon_{xc}^{ga}(\rho, \nabla\rho)$, 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 [21].

Ao contrário da LDA na qual a energia ε_{xc}^{lda} é unicamente definida, não existe uma única função ε_{xc}^{ga} que defina a GGA e portanto várias formas foram propostas, tanto semi-empíricas quanto baseadas em primeiros princípios. Dentre as mais utilizados atualmente temos a denominada PBE [24] (não-empírico) e o BLYP [23,25] (empírico). Esses dois funcionais foram utilizados nos trabalhos desta tese.

O funcional GGA PBE [24] proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof 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 [26], 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 [27].

Já o outro funcional bastante utilizado, o BLYP [23, 25], combina o funcional de troca proposto por Becke [25] com o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr [23]. 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.

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 relação aos sólidos, as constantes de rede são sistematicamente subestimadas pela LDA e superestimadas com o PBE, ambas em torno de 1% – 5%. Considerando que diversas grandezas como energia de coesão, compressibilidade, módulo volumétrico, etc, dependem crucialmente da constante de rede, determinar esse parâmetro com maior precisão é extremamente importante no avanço das aplicações de DFT em sólidos.

Recentemente novos funcionais baseados no PBE foram propostos com o intuito de melhorar as propriedades dos sólidos. Dentre esses destacamos o denominado AM05 [28–30] baseado no gás de Airy; o Wu-Cohen (WC) GGA [31], que modifica o fator de amplificação no termo de troca do PBE e o PBEsol [32], que difere do PBE original apenas na escolha de dois parâmetros não-empíricos. De maneira geral, nenhum desses funcionais pode ser considerado como o melhor entre todos. No entanto, para vários sólidos eles fornecem resultados melhores em relação a LDA e ao PBE original.

Dada a importância de cálculos de estrutura eletrônica para sólidos, uma melhora das aproximações para essa classe de sistema já é um grande avanço teórico. Dessa maneira, investigamos particularmente o PBEsol e notamos que a maneira de obtê-lo não é única e que outras variações são possíveis. No Capítulo 3 mostraremos como o PBEsol foi obtido a partir do PBE original e como desenvolvemos outros novos funcionais. Além disso, também mostraremos uma nova metodologia que permite a implementação eficiente de funcionais mais complexos.

Capítulo 3

Novas aproximações na DFT

Apresentamos no Capítulo 2 os fundamentos teóricos da Teoria do Funcional da Densidade e mostramos que na prática é necessário introduzir aproximações para o termo do funcional de energia de troca e correlação. A qualidade dos resultados obtidos com a DFT está diretamente relacionada com a qualidade dessas aproximações.

Neste Capítulo introduziremos novas aproximações que desenvolvemos para o funcional E_{xc} baseadas na expressão do funcional GGA PBE. Mostraremos os resultados obtidos para átomos, sólidos e moléculas. Em seguida, estenderemos as ideias para a construção de funcionais do tipo metaGGA. Por fim, apresentaremos uma nova metodologia que permite a implementação de forma eficiente de funcionais com estrutura mais complexa.

3.1 Novas aproximações do tipo GGA PBE

Nesta seção mostraremos possíveis variações não-empíricas que fornecem novos funcionais a partir da expressão conhecida do GGA PBE. A construção e estrutura desse funcional é apresentada mais detalhadamente na referência original [24] e na literatura [33]. Aqui focaremos nossa análise apenas nos termos relacionados aos parâmetros presentes e suas possíveis modificações.

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

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_x^{PBE}(\rho, \nabla \rho) d^3r, \quad (3.1)$$

no qual ε_x^{hom} é a energia de troca por partícula para um gás de elétrons homogêneo com densidade ρ e o fator de amplificação (*enhancement*) F_x^{PBE} é dado por:

$$F_x^{PBE}(\rho, \nabla \rho) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (3.2)$$

sendo s o gradiente de densidade reduzido dado por:

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}}, \quad (3.3)$$

e μ e κ constantes não-empíricas.

Já o termo de correlação pode ser escrito como:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_c^{PBE}(\rho, \nabla \rho) d^3r = \int \rho [\varepsilon_c^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \beta t^2(\mathbf{r}) + \dots] d^3r, \quad (3.4)$$

no qual β é uma constante não-empírica e t é um gradiente de densidade adimensional dado por

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2k_s \rho}, \quad (3.5)$$

sendo que $k_s = (\frac{4k_f}{\pi a_0})^{1/2}$ e $a_0 = \hbar^2 / me^2$. Essa expressão se reduz ao termo de correlação da LDA para $\rho(\mathbf{r})$ constante.

Notamos que as expressões (3.2) e (3.4) possuem três constantes (β, μ, κ) a serem determinadas de maneira não-empírica, exigindo que o funcional obedeça a vínculos universais conhecidos.

A constante β que aparece na Eq. 3.4 foi originalmente obtida impondo que no limite de altas densidades o funcional de correlação obedeça a expansão de segunda ordem de gradiente da energia de correlação para sistemas fracamente não-homogêneos. A outra constante, μ , aparece na expressão da energia de troca (Eq. 3.2) e foi originalmente obtida impondo que o funcional de troca e correlação prediga corretamente

a resposta linear do Jellium¹ (“bulk”), resultando em $\mu = \pi^2\beta/3$. Sendo assim, no PBE original, essa imposição é feita para fixar μ , uma vez que β é obtido a partir da expansão de gradiente para a energia de correlação.

A constante κ que aparece na expressão da energia de troca (Eq. 3.2) é obtida impondo-se o limite de Lieb-Oxford [26] ($E_{xc}[\rho] \geq \lambda_{LO} E_x^{LDA}[\rho]$) para esse termo. Esse vínculo implica que:

$$\kappa = \frac{\lambda}{2^{1/3}} - 1 = 0,804, \quad (3.6)$$

na qual utilizou-se $\lambda = \lambda_{LO} = 2,273$ como uma estimativa da constante de Lieb-Oxford λ , tal como obtida na referência [26].

Recentemente, J. P. Perdew *et al.* [32] propuseram uma nova maneira de se obter as constantes μ e β (mantendo κ com o valor original), no intuito de melhorar os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica particularmente para os sólidos. Nessa nova forma, denominada PBEsol, o β é determinado a partir dos dados da energia de superfície do Jellium, enquanto μ é escolhido de forma a obter a expansão de gradiente de segunda ordem da energia de troca. Nesse trabalho, os autores mostram que os resultados obtidos para a constante de rede e energia de atomização dos sólidos utilizando o PBEsol têm um erro menor em relação ao PBE original. O argumento dado para essa melhora é que para sólidos espera-se que a expansão de gradiente para o funcional de troca seja mais importante do que para o funcional de correlação.

A partir dessa idéias, propusemos outras possíveis variações de como se obter as constantes β e μ . Denominaremos os funcionais utilizando a notação $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$, na qual os parâmetros podem ser substituídos pelo valor numérico ou por símbolos indicando a origem dos valores. A letra G indica que o parâmetro foi obtido utilizando a expansão de gradiente e a J via o Jellium. Os subíndices x e c referem-se a troca ou correlação, respectivamente; enquanto os subíndice r refere-se à função resposta do

¹Jellium é o termo dado para um gás de elétrons homogêneo e é um modelo que consiste de elétrons interagentes neutralizados por um fundo (*background*) de cargas positivas.

Tabela 3.1: Especificação dos valores de β , μ e λ utilizados em cada um dos funcionais da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$.

	(G_c, J_r, LO)	(J_s, G_x, LO)	(J_s, J_r, LO)	(G_c, G_x, LO)	(J_r, G_x, LO)
	= PBE	= PBEsol	novo	novo	novo
β	0,066725	0,046	0,046	0,066725	$3\mu/\pi^2$
μ	$\pi^2\beta/3$	10/81	$\pi^2\beta/3$	10/81	10/81
λ	2,273	2,273	2,273	2,273	2,273
	(G_c, J_r, EL)	(J_s, G_x, EL)	(J_s, J_r, EL)	(G_c, G_x, EL)	(J_r, G_x, EL)
	Ref. [34]	novo	novo	novo	novo
β	0,066725	0,046	0,046	0,066725	$3\mu/\pi^2$
μ	$\pi^2\beta/3$	10/81	$\pi^2\beta/3$	10/81	10/81
λ	1,955	1,955	1,955	1,955	1,955

Jellium e o s aos dados de energia de superfície desse sistema. Já o λ será representado por LO (limite de Lieb-Oxford original) ou EL (quando o valor do limite do líquido de elétrons para baixas densidades for utilizado), como será apresentado posteriormente.

Assim, o PBE original e o PBEsol são casos particulares dessa família de aproximações e indicados por $\text{PBE}(G_c, J_r, \text{LO})$ e $\text{PBE}(J_s, G_x, \text{LO})$, respectivamente. Na Tabela 3.1 apresentamos um resumo com todas as variações utilizadas e os respectivos valores das constantes.

Como pode-se notar na Tabela 3.1 duas das nossas propostas, $\text{PBE}(G_c, G_r, \lambda)$ e $\text{PBE}(J_s, J_r, \lambda)$, consistem em utilizar a mesma fonte física na obtenção das constantes β e μ . O funcional $\text{PBE}(G_c, G_r, \lambda)$ utiliza apenas a expansão de gradientes para extrair as duas constantes, sem nenhuma referência às propriedades do Jellium. A

outra possibilidade seria fazer o procedimento inverso e obter as constantes a partir das propriedades do Jellium, sem utilizar a expansão de gradiente, resultando no funcional $\text{PBE}(J_s, J_r, \lambda)$. Podemos determinar β a partir das energias de superfície do Jellium e μ da função resposta desse sistema. *A priori*, esse funcional também deveria ser uma boa escolha para o caso dos sólidos, ou ao menos para os metais, uma vez que o Jellium é o paradigma do comportamento metálico de sistemas *bulk*.

Uma vantagem desse procedimento de consistência na escolha dos parâmetros é que isso aumenta a possibilidade de ocorrer um cancelamento de erros entre os funcionais de troca e correlação. Sabe-se que esse efeito é responsável pelo sucesso da LDA e portanto seria bom preservá-lo.

Além desses dois funcionais “consistentes” (isto é, nos quais as constantes β e μ são provenientes da mesma fonte), propomos também um em que β é determinado a partir da função resposta do Jellium e μ a partir da expansão de gradiente da energia de troca, o $\text{PBE}(J_r, G_x, \lambda)$. Esse funcional é obtido de forma inversa ao PBE original, ou seja, determina-se β uma vez que μ é obtido, utilizando-se a expressão $\mu = \pi^2 \beta / 3$. Matematicamente, também seria possível determinar β a partir da expansão de gradiente da energia de correlação e μ a partir dos dados de energia de superfície do Jellium, resultando no funcional $\text{PBE}(G_c, J_s, \lambda)$. No entanto, os resultados para μ ainda não estão disponíveis e essa aproximação não é possível.

3.1.1 Funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda = \lambda_{LO})$

Inicialmente testamos a qualidade dos novos funcionais considerando o valor de λ original (λ_{LO}), isto é, com a estimativa original de λ via imposição do limite de Lieb-Oxford [26]. Para tanto realizamos cálculos com átomos ($Z = 3$ a $Z = 28$), moléculas (H_2O , NH_3 , N_2 , O_2 , CH_4 , H_2 , F_2 , Li_2 , LiF , OH , LiH , NaCl , SiH_4 e C_6H_6) e sólidos (C , Si , Ge , AlN , GaN , GaAs , ZnS , Au , Ag , Al , Na , Pd , MgO , NaCl e LiCl). Os sistemas foram escolhidos de modo a se ter uma grande representabilidade

de propriedades físicas e químicas (como estruturas cristalinas e ligações químicas), e também considerando a disponibilidade de resultados de referência disponíveis na literatura.

Implementamos os diferentes funcionais no código computacional SIESTA [35] e os utilizamos para os cálculos de todos os sistemas. Para os sólidos e moléculas utilizamos pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins [36] para descrever os elétrons de caroço. O pseudopotencial substitui o forte potencial de Coulomb do núcleo e os efeitos dos elétrons de caroço (fortemente ligados) por um potencial efetivo mais fraco atuando nos elétrons de valência. Os pseudopotenciais foram gerados utilizando o mesmo funcional PBE(β , μ , LO) empregado nos cálculos dos elétrons de valência.

Outra característica do SIESTA é que os orbitais Kohn-Sham são expressos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) e além disso as funções de base são estritamente localizadas. Nos cálculos dos sólidos utilizamos bases ditas 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. Já para os cálculos das moléculas utilizamos bases do tipo TZP, ou seja, uma tripla- ζ mais a função de polarização. Para garantir a convergência das bases utilizadas, realizamos testes para o PBE com cálculos de ondas planas. No caso dos átomos, realizamos cálculos considerando todos os elétrons.

No Apêndice A mostramos as tabelas com todos os resultados obtidos para os átomos, sólidos e moléculas (Tabelas A.1 a A.4). No momento, focaremos na análise do erro médio relativo absoluto (*mean absolute relative error* – *m.a.r.e.*), definido como:

$$m.a.r.e. = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{R_i - A_i}{R_i} \right|, \quad (3.7)$$

no qual R_i é o valor de referência (experimental) do i -ésimo sistema, A_i o valor aproximado correspondente (cálculo teórico) e N o número de sistemas considerados. As Tabelas 3.2 a 3.4 mostram os valores desse erro para cada um dos funcionais conside-

rados.

Tabela 3.2: Erro médio relativo absoluto para as energias do estado fundamental (E_0) e potencial de ionização (IP) de 26 átomos leves ($Z = 3$ to $Z = 28$).

PBE(β, μ, λ)	E_0	IP
G_c, J_r, LO	0,00451	0,368
J_s, G_x, LO	0,00627	0,370
J_s, J_r, LO	0,00560	0,367
G_c, G_x, LO	0,00662	0,380
J_r, G_x, LO	0,00609	0,366

Notamos na Tabela 3.2 que o funcional PBE(G_c, J_r, LO), isto é, o PBE original, fornece os melhores resultados para a energia do estado fundamental dos átomos; enquanto o funcional “consistente” PBE(J_s, J_r, LO) possui o segundo melhor resultado. Não era esperado *a priori* que esse último funcional fornecesse bons resultados para átomos, uma vez que as energias de superfície do Jellium (utilizadas para obter β) e as funções resposta do Jellium “bulk” (utilizadas para obter μ) são bastante diferentes do que se espera obter para densidades atômicas. Provavelmente, isso pode indicar que tenha ocorrido um cancelamento de erros significativo, considerando que as duas constantes foram obtidas a partir do mesmo sistema de referência.

Além da energia do estado fundamental, também consideramos no caso dos átomos o potencial de ionização obtido pelo negativo do autovalor mais alto dos orbitais de Kohn-Sham [14]. Nesse caso, observamos que os funcionais PBE(J_r, G_x, LO), PBE(J_s, J_r, LO) e o PBE original apresentam resultados muito semelhantes; enquanto o PBEsol e o PBE(G_c, G_x, LO) fornecem resultados piores. Entretanto, como as energias de ionização obtidas pelos autovalores possuem o erro de auto-interação

e o comportamento assintótico resultante incorreto do potencial efetivo e isso não é alterado ao se mudar os valores de β e μ , a comparação da performance dos funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ é menos importante nesse caso do que para a energia total.

Tabela 3.3: Erro médio relativo absoluto para as energias de atomização EA (eV) e distâncias interatômicas d (Å) para as 14 moléculas.

$\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$	EA	d
G_c, J_r, LO	0,0573	0,0167
J_s, G_x, LO	0,100	0,0152
J_s, J_r, LO	0,0936	0,0146
G_c, G_x, LO	0,112	0,0204
J_r, G_x, LO	0,103	0,0156

Já para as moléculas podemos observar na Tabela 3.3 que o funcional PBE original continua fornecendo os melhores resultados para as energias de atomização. Enquanto para distâncias interatômicas os melhores resultados são obtidos pelo funcional $\text{PBE}(J_s, J_r, \text{LO})$, mais uma vez mostrando que deve ocorrer um cancelamento de erros. Esse funcional consistente fornece o segundo melhor resultado para a energia de atomização. Para as distâncias, o $\text{PBEsol} = \text{PBE}(J_s, G_x, \text{LO})$ fornece os segundos melhores resultados.

No caso dos sólidos, vide Tabela 3.4, o PBE original apresenta os piores resultados dentre todos os membros da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \text{LO})$. Como esperado, o PBEsol apresenta uma melhora em relação ao PBE original. No entanto, o funcional $\text{PBE}(G_c, G_x, \text{LO})$ é melhor para a constante de rede e para o módulo volumétrico, e para as energias de coesão o $\text{PBE}(J_r, G_x, \text{LO})$ fornece os melhores resultados. Claramente nenhum dos funcionais pode ser considerado o melhor dentre todos; porém, em média, a melhor

Tabela 3.4: Erro médio relativo absoluto para o parâmetro de rede a (Å), módulo volumétrico B (GPa) e energia de coesão EC (eV) para os 15 sólidos.

PBE(β, μ, λ)	a	B	EC
G_c, J_r, LO	0,0288	0,230	0,110
J_s, G_x, LO	0,0163	0,161	0,0562
J_s, J_r, LO	0,0200	0,188	0,0620
G_c, G_x, LO	0,0153	0,151	0,0614
J_r, G_x, LO	0,0167	0,169	0,0551

performance para os sólidos é obtida utilizando-se a aproximação PBE(G_c, G_x, LO).

Também notamos que no caso das propriedades que dependem da energia atômica, como a energia de coesão dos sólidos e energia de atomização para as moléculas, o funcional PBE(G_c, G_x, LO) possui os piores resultados, o que é consistente com o fato dele não ter apresentado bons resultados para a energia total dos átomos (vide Tabela 3.2). Já para as propriedades que não dependem da energia do átomo, como distâncias e o módulo volumétrico, a performance desse funcional é melhor do que a dos outros.

Finalmente, observamos que o funcional PBE original, apesar de sua grande popularidade na comunidade científica, não possui os melhores resultados para sólidos e que o PBEsol, apesar do nome, não é o melhor no caso dos sólidos. Outro ponto interessante é que, em média, utilizar os parâmetros de uma mesma fonte tende a beneficiar a performance dos funcionais, como ocorreu no caso do PBE(G_c, G_x, LO) e PBE(J_s, J_r, LO). Dentre esses, o PBE(G_c, G_x, LO) parece ser um pouco melhor para sistemas grandes, mas não para átomos. Já para as moléculas, observamos que o PBE original continua sendo o melhor dessa família de funcionais. Temos, portanto, que

diferentes sistemas e propriedades beneficiam-se das diferentes escolhas dos parâmetros β e μ para a mesma forma funcional do tipo PBE.

3.1.2 Funcionais PBE($\beta, \mu, \lambda = \lambda_{EL}$)

Recentemente, o vínculo do limite de Lieb-Oxford foi revisado na construção de funcionais E_{xc} . [37, 38] Inicialmente, evidências numéricas e analíticas [34, 37, 39] sugeriram que a estimativa de Lieb-Oxford de $\lambda_{LO} = 2,273$ poderia ser reduzida para um valor próximo de 2. Posteriormente, constatou-se [40] que para sistemas tridimensionais esse valor deve ser $\lambda_{EL} = 1,9555$, que é o valor exato no limite de baixa densidade para o líquido de elétrons (EL). Esse valor reduzido de λ implica uma redução de κ para 0,552 (vide Eq. 3.6).

Na nossa notação, o funcional PBE original com a mudança de λ para esse novo valor reduzido passa a ser o funcional PBE(G_c, J_r, EL). Essa aproximação foi testada para diversos sistemas moleculares [34] e observou-se que os resultados obtidos com o PBE original praticamente não se alteram com a redução de λ para moléculas pequenas covalentes e iônicas. Um melhor valor de λ , em princípio, produziu piores resultados para energias e uma pequena melhora para comprimentos de ligação.

A fim de testar a redução de λ para os sólidos, incluímos o λ_{EL} na nossa família de funcionais do tipo PBE(β, μ, λ) e realizamos novos testes, utilizando o código SIESTA [35], pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins e mesmas bases mencionadas anteriormente nos cálculos dos funcionais PBE(β, μ, LO).

Consideramos os mesmos sólidos estudados para o caso PBE(β, μ, LO) e novamente aqui focamos apenas na análise do erro médio relativo absoluto (a tabela com todos os valores encontra-se no Apêndice A, Tab. A.5). A Tabela 3.5 mostra os resultados obtidos desse erro para os sólidos para as seguintes propriedades: parâmetro de rede a , módulo volumétrico B e energia de coesão EC .

Tabela 3.5: Erro médio relativo absoluto para o parâmetro de rede a (Å), módulo volumétrico B (GPa) e energia de coesão EC (eV) para os 15 sólidos.

PBE(β, μ, λ)	a	B	EC
G_c, J_r, EL	0,0207	0,219	0,0590
J_s, G_x, EL	0,0120	0,161	0,0714
J_s, J_r, EL	0,0153	0,189	0,0612
G_c, G_x, EL	0,0115	0,144	0,0743
J_r, G_x, EL	0,0134	0,178	0,0673

Analogamente ao observado anteriormente, dentre todos os funcionais da família PBE(β, μ, λ) o PBE original fornece os piores resultados para constante de rede e módulo volumétrico, tanto com o λ original quanto com o novo valor de λ_{EL} . Além disso, o comportamento para essas grandezas com o novo λ também é análogo ao caso anterior ($\lambda = LO$), isto é, os melhores resultados são obtidos com o funcional “consistente” PBE(G_c, G_x, EL), seguidos pelo PBE(J_s, G_x, EL) (variação do PBEsol).

Para a energia de coesão, ao contrário do caso $\lambda = LO$, o melhor resultado é obtido com o PBE(G_c, J_r, EL), variação do PBE original. No entanto, se analisarmos os resultados para a energia do estado fundamental dos átomos, os melhores resultados também são obtidos com esse funcional.

Além disso, ao contrário do observado para as moléculas, há uma tendência em melhorar os resultados (para as três grandezas consideradas) dos sólidos utilizando um valor mais exato para a constante λ . Pode-se notar isso comparando os valores dos erros nas Tabelas 3.4 e 3.5.

3.1.3 Funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ em cálculos com todos os elétrons

Nas seções anteriores apresentamos nossos resultados para a família de funcionais do tipo $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ obtidos com o programa SIESTA, que utiliza pseudopotenciais para a descrição dos elétrons de caroço. Observamos que para cada classe de sistemas (átomos, moléculas e sólidos) a ordem da qualidade dos funcionais é diferente. Em particular, para os sólidos observamos que o PBEsol, apesar do nome, e o PBE original, apesar da popularidade, não são os melhores funcionais, sendo o melhor o funcional “consistente” $\text{PBE}(G_c, G_x, \lambda)$.

Entretanto, uma vez que o código SIESTA utiliza pseudopotenciais não é claro o quanto isso pode alterar as conclusões, uma vez que as diferenças dos funcionais são praticamente da mesma ordem de grandeza da precisão do cálculo. Sendo assim, resolvemos investigar esses funcionais com cálculos considerando todos os elétrons (*all-electron*), utilizando o código WIEN2K [41]. Esse código resolve as equações de Kohn-Sham via o método de bases híbridas de ondas planas e orbitais localizados (*full potential (linearized) augmented plane-wave and local orbitals* – [FP-(L)APW+lo]).²

Calculamos as constantes de rede utilizando as dez possíveis aproximações da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ (vide Tabela 3.1) para 60 sólidos, incluindo metais, semicondutores e isolantes [42]. A lista com todos os resultados encontra-se no Apêndice A (Tabela A.6).

Inicialmente focaremos a análise no subconjunto de funcionais que diferem do PBE original, $\text{PBE}(G_c, J_r, \text{LO})$, na escolha da fonte de apenas uma das constantes. Isto é, os funcionais: $\text{PBE}(J_s, J_r, \text{LO})$ que difere na escolha de β ; $\text{PBE}(G_c, G_x, \text{LO})$ diferenciando em relação ao μ e o $\text{PBE}(G_c, J_r, \text{EL})$ que possui o λ diferente.

Nas Figuras 3.1 e 3.2 mostramos os erros relativos para os 60 sólidos, considerando esses funcionais acima mencionados, o PBE original e o LDA. Notamos que

²Essa parte do trabalho foi realizada em colaboração com os pesquisadores Philipp Haas, Fabien Tran e Peter Blaha da *Vienna University of Technology*.

enquanto o PBE original possui o mesmo desempenho tanto para os sólidos simples como para os compostos, os outros funcionais fornecem resultados melhores para os compostos, sendo o $\text{PBE}(G_c, G_x, \text{LO})$ o melhor entre eles.

Figura 3.1: Erros relativos dos parâmetros de rede de 28 sólidos simples obtidos com LDA, PBE original e três novos funcionais que diferem do PBE na escolha de apenas um vínculo, como descrito no texto. Os símbolos em parênteses representam as estruturas dos sólidos: A1 = fcc, A2 = bcc e A4 = diamante.

Também podemos observar nessas figuras o comportamento conhecido da LDA de subestimar (erro relativo negativo) as constantes de rede, enquanto o PBE as superestimam (erro relativo positivo). O comportamento para os outros funcionais é interessante e não esperado a princípio: todos fornecem resultados melhores do que o PBE e possuem erros entre o LDA e o PBE. Vale ressaltar que isso continua válido mesmo se incluirmos os outros funcionais da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$, não representados nas figuras. Além disso, nota-se que o PBE é mais sensível à mudança do μ do que a do β . Dado que o μ aparece na energia de troca e essa é maior do que a energia de correlação (na qual aparece o β) para os sólidos, esse comportamento é tal como esperado. Em relação à mudança do λ , observamos que essa é a que tem os menores

Figura 3.2: Erros relativos dos parâmetros de rede de 32 sólidos compostos obtidos com LDA, PBE original e três novos funcionais que diferem do PBE na escolha de apenas um vínculo, como descrito no texto. Os símbolos em parênteses representam as estruturas dos sólidos: B1 = NaCl, B2 = cloreto de cério, B3 = zinc-blende e C1 = fluorito.

efeitos, exceto para os metais alcalinos.

Considerando agora todos os possíveis funcionais da família $PBE(\beta, \mu, \lambda)$ e o LDA apresentamos na Tabela 3.6 o erro médio relativo absoluto. Analisando esse erro (apresentado em porcentagem) notamos que os melhores funcionais são o PBE-sol, seguido do $PBE(G_c, G_x, LO)$ e $PBE(J_t, G_x, LO)$. Considerando tanto a acurácia numérica dos resultados teóricos quanto a acurácia dos resultados experimentais pode-se questionar o significado da diferença tão pequena entre os erros desses funcionais. De fato, diferenças no m.a.r.e da ordem de 0,05% estão praticamente no limite da acurácia teórica, isto é, esperamos uma precisão absoluta de 0,005 Å. Dessa forma, consideramos que esse três funcionais apresentam a mesma performance em relação ao erro médio relativo absoluto.

Se compararmos os erros obtidos com o programa WIEN2K (*all electron*) com

Tabela 3.6: Erro médio relativo (mre) e absoluto (mare) para o parâmetro de rede a (Å) dos 60 sólidos, obtidos via cálculos com todos os elétrons

Funcional	mre	mare
LDA	-1,37	1,37
PBEG _c , J_r , LO	1,02	1,14
PBE J_s , G_x , LO	-0,21	0,64
PBE J_s , J_r , LO	0,25	0,72
PBEG _c , G_x , LO	-0,31	0,67
PBE J_r , G_x , LO	-0,09	0,67
PBEG _c , J_r , EL	0,28	0,80
PBE J_s , G_x , EL	-0,55	0,76
PBE J_s , J_r , EL	-0,20	0,71
PBEG _c , G_x , EL	-0,67	0,78
PBE J_r , G_x , EL	-0,44	0,75

os do SIESTA (utilizando pseudopotenciais) apresentados na seção anterior, notamos que ambos identificam o PBE original e o PBE(J_s , J_r , LO) como os piores funcionais do tipo PBE(β , μ , LO) para a constante de rede e PBEsol, PBE(J_r , G_x , LO) e PBE(G_c , G_x , LO) como os melhores. Em relação aos melhores, há uma diferença na ordem dos funcionais: enquanto para o SIESTA o PBE(G_c , G_x , LO) é o melhor, no caso do WIEN2K temos que o PBEsol e o PBE(J_r , G_x , LO) apresentam uma certa superioridade. Vale ressaltar, no entanto, que se considerarmos apenas os mesmos sólidos nos dois programas (são apenas 11 casos em comum), a ordem dos funcionais é a mesma. Além disso, como apresentado no material suplementar do artigo do PBE-

sol [32], o funcional $\text{PBE}(G_c, G_x, \text{LO})$ também apresenta os melhores resultados para sólidos considerando cálculos do tipo *all electron* utilizando funções de base gaussianas.

Por fim, apresentamos na Tabela 3.7 o erro médio relativo da energia de atomização para o conjunto representativo de seis moléculas (denominado AE6 [43]: SiH_4 , SiO , S_2 , C_3H_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ e C_4H_8), obtidos com a família dos funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$. Esses cálculos foram feitos utilizando o código DEMON [44, 45], sem a utilização de pseudopotenciais.

Tabela 3.7: Erro médio relativo (mre) e absoluto (mare) para a energia de atomização das moléculas do conjunto AE6 (Ref. [43]).

$\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$	mre	mare
G_c, J_r, LO	3,4	4,4
J_s, G_x, LO	8,3	8,3
J_s, J_r, LO	6,9	6,9
G_c, G_x, LO	7,6	8,2
J_r, G_x, LO	8,5	8,5
G_c, J_r, EL	6,5	7,1
J_s, G_x, EL	10,1	10,1
J_s, J_r, EL	9,1	9,1
G_c, G_x, EL	9,4	9,7
J_r, G_x, EL	10,3	10,3

Analogamente ao obtido com o SIESTA (resultados na Tab. 3.3 da seção anterior), temos que o PBE original fornece os melhores resultados e o pior funcional da família é o $\text{PBE}(J_r, G_x, \text{EL})$. Reduzir o λ tem um efeito de piorar os funcionais no caso das

moléculas.

Na Figura 3.3 comparamos o erro médio relativo absoluto e o erro médio relativo para os sólidos (constante de rede) e para as moléculas (energia de atomização). Notamos que o comportamento do erro relativo dos sólidos é oposto aos das moléculas. Isto é, os funcionais que fornecem constantes de rede grandes (superestimam) são os que subestimam as energias de atomização. Portanto, nenhum funcional da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ pode descrever simultaneamente as duas classes de sistema de maneira satisfatória.

3.2 Novas aproximações do tipo metaGGA

Apesar do sucesso das aproximações GGAs para diferentes sistemas, existem diversos casos em que essa aproximação não possui a acurácia desejada. 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 do funcional da GGA, incluindo outras informações semi-locais como por exemplo o laplaciano da densidade ρ e a densidade de energia cinética dos orbitais Kohn-Sham ocupados.

Nesse caso, o funcional da energia de troca e correlação pode ser expresso como:

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{mga}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.8)$$

no qual a densidade de energia cinética τ é dada por:

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\phi_i|^2, \quad (3.9)$$

Figura 3.3: Erro médio relativo (mre) e absoluto (mare) para as constantes de rede (painel superior) e para as energias de atomização (painel inferior), obtidos com os funcionais $PBE(\beta, \mu, \lambda)$.

sendo a soma acima sobre os orbitais Kohn-Sham ocupados. Funcionais da densidade desse tipo foram propostos por Perdew [46]; Ghosh e Parr [47]; Becke e Roussel [48]; van Voorhis e Scuseria (VSXC) [49]; Perdew, Kurth, Zupan e Blaha (PKZB) [50]; Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria (TPSS) [51]. Em particular, as duas últimas aproximações, PKZB e TPSS, já foram implementadas em diferentes códigos computacionais e testadas extensivamente [27, 52–54].

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. Entretanto, como a densidade de energia cinética τ (eq. 3.9) 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. Consequentemente, 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 3.8) a densidade obtida de forma auto-consistente de um cálculo prévio GGA. Diversos testes práticos mostram que esse procedimento é uma boa aproximação [52]. O TPSS foi implementado pelo nosso grupo de pesquisa por M. F. Silva, A. J. R. da Silva, K. Capelle e A. Fazzio de forma pós-autoconsistente no programa SIESTA.

Da mesma maneira que os funcionais GGA não-empíricos apresentados, um funcional metaGGA não-empírico 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 aproximações que apresentaremos, essas condições são obedecidas.

Dentre os diversos tipos de funcionais metaGGA, focaremos no denominado TPSS [51], por ser o mais utilizado (e provavelmente o melhor) nessa classe de aproximações para E_{xc} . O funcional da energia de correlação TPSS retem 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.

O funcional de energia de troca metaGGA TPSS inicia-se a partir desse termo do PBE GGA, no qual o fator F_x depende da densidade de gradiente reduzida s (Eq. 3.3), e impõe outros vínculos formais para s pequeno. Genericamente, o termo de troca do metaGGA pode ser representado por³:

$$E_x^{MGGA} = \int \rho \varepsilon_x^{unif}(\rho) F_x^{MGGA}(\rho, \nabla \rho, \tau) d^3r. \quad (3.10)$$

sendo $\varepsilon_x^{unif}(\rho) = \frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}$ a energia de troca por partícula do gás de elétrons homogêneo. O fator de amplificação (*enhancement*) é dado por:

$$F_x^{MGGA}(\rho, \nabla \rho, \tau) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + x/\kappa}, \quad (3.11)$$

no qual x é uma função das variáveis $\rho, \nabla \rho$, e τ , e que contém a constante μ (a mesma do GGA PBE).

Já o termo de correlação é expresso como:

$$E_c^{MGGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3r \rho \varepsilon_c^{revPKZB} 1 + d[\varepsilon_c^{revPKZB}(\tau^W/\tau)^3], \quad (3.12)$$

sendo $\varepsilon_c^{revPKZB}$ dado por

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{revPKZB} = \varepsilon_c^{PBE}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla \rho_\uparrow, \nabla \rho_\downarrow) [1 + C(\zeta, \xi)(\tau^W/\tau)^2] \\ - [1 + C(\zeta, \xi)](\tau^W/\tau)^2 \sum_\sigma \frac{\rho_\sigma}{\rho} \tilde{\varepsilon}_c. \end{aligned} \quad (3.13)$$

O ingrediente básico aqui é a energia de correlação do PBE, $\varepsilon_c^{PBE}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla \rho_\uparrow, \nabla \rho_\downarrow)$ e esse termo contém a constante β . Portanto, vemos que o metaGGA TPSS possui as mesmas constantes não-empíricas β, μ, λ presentes no GGA PBE.

Dessa maneira, resolvemos analisar o efeito da mudança dessas constantes no TPSS, analogamente ao que foi realizado para o PBE. Denominaremos os funcionais

³Mais detalhes sobre a forma funcional do metaGGA TPSS pode ser encontrada no artigo original dessa aproximação [51].

como $\text{TPSS}(\beta, \mu, \lambda)$, sendo o TPSS original um caso particular dessa família de aproximações. Os valores de β, μ e λ são os mesmos apresentados na Tabela 3.1.

Para testar a qualidade desses novos funcionais realizamos cálculos para os mesmos sólidos considerados para a família $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$. No caso do metaGGA não investigamos as moléculas uma vez que o cálculo é realizado de maneira pós-autoconsistente e utilizando pseudopotenciais do tipo GGA. Dadas essas dificuldades, focaremos apenas nos sólidos.

A Tabela 3.8 apresenta os valores dos erros obtidos para a família de funcionais $\text{TPSS}(\beta, \mu, \lambda)$ obtidos para os 15 sólidos. No Apêndice A mostramos todos os valores para constante de rede, módulo volumétrico e energia de coesão para cada um dos funcionais (Tabelas A.7 e A.8).

Observamos que no caso metaGGA o funcional “consistente” $\text{TPSS}(G_c, G_x, \text{LO})$ fornece os melhores resultados para todas as propriedades dos sólidos, seguido do que poderíamos chamar de $\text{TPSS}_{\text{sol}} = \text{TPSS}(J_s, G_x, \text{LO})$. Analogamente ao observado com os funcionais do tipo GGA, o funcional TPSS original, o $\text{TPSS}(G_c, J_r, \text{LO})$, fornece os piores resultados dentre todos da família $\text{TPSS}(\beta, \mu, \text{LO})$. Outra característica é que a redução de λ (utilizando o valor de EL) melhora as constantes de rede e o módulo volumétrico, porém piora a energia de coesão dos sólidos. Como apresentado anteriormente, esse também foi o comportamento observado para os funcionais do tipo GGA PBE.

Além disso notamos que de maneira geral os erros são da mesma ordem de grandeza dos obtidos com os funcionais do tipo GGA PBE para as constantes de rede e módulo volumétrico. Considerando os funcionais com o λ original (LO) há uma tendência de superioridade para os metaGGAs, e no caso de λ reduzido (EL) os GGAs são melhores.

Vale ressaltar que os cálculos com os metaGGAs não são autoconsistentes. Pri-

Tabela 3.8: Erro médio relativo absoluto para o parâmetro de rede (a), módulo volumétrico (B) e energia de coesão (EC) para os 15 sólidos para os funcionais TPSS(β, μ, λ).

TPSS(β, μ, λ)	a	B	EC
G_c, J_r, LO	0,0220	0,209	0,111
J_s, G_x, LO	0,0161	0,169	0,0609
J_s, J_r, LO	0,0167	0,181	0,0746
G_c, G_x, LO	0,0154	0,152	0,0567
J_r, G_x, LO	0,0161	0,177	0,0652
G_c, J_r, EL	0,0165	0,178	0,201
J_s, G_x, EL	0,0135	0,160	0,189
J_s, J_r, EL	0,0145	0,169	0,193
G_c, G_x, EL	0,0135	0,143	0,182
J_r, G_x, EL	0,0143	0,174	0,194

meiro realizamos um cálculo autoconsistente com o PBE(β, μ, λ) correspondente e utilizamos a densidade final no cálculo da energia TPPSS(β, μ, λ). Outra aproximação (devido ao mesmo problema de não poder obter o potencial de troca e correlação para o TPSS) é que utilizamos os pseudopotenciais do tipo GGA PBE(β, μ, λ) no cálculo do TPPSS(β, μ, λ). Sendo assim, essas análises fornecem apenas um indicativo de que as mudanças das constantes β, μ e λ também beneficia esses funcionais metaGGAs, que foram construídos a partir do GGA PBE.

3.3 Implementação de funcionais dependentes dos orbitais

Como já foi mencionado anteriormente, o progresso da DFT depende tanto do desenvolvimento de novos funcionais (como os apresentados na seção anterior), quanto de implementações mais eficientes dessas aproximações. À medida que a complexidade dos funcionais aumenta torna-se mais necessário melhorar as implementações computacionais, caso contrário os cálculos passam a ser inviáveis para a maioria das aplicações.

Esses funcionais mais complexos têm a característica de serem dependentes explicitamente dos orbitais Kohn-Sham, como mostramos no caso do metaGGA. Isso dificulta a obtenção do potencial de troca e correlação e consequentemente dificulta implementações autoconsistentes. A maneira formalmente correta de se implementar um funcional implícito da densidade na DFT é via o algoritmo do potencial efetivo otimizado (OEP – *Optimised Effective Potential*), que resulta numa equação integral para o potencial Kohn-Sham correspondente ao funcional orbital. Essa equação integral da OEP deve ser resolvida em cada um dos passos do ciclo de autoconsistência, aumentando muito o tempo computacional e portanto inviabilizando a utilização dessa abordagem na maioria das aplicações. Além disso, a OEP supõe inicialmente que a derivada orbital $\delta E_{xc}^{orb}[\phi_i]/\delta \phi_i(\mathbf{r})$ pode ser obtida, o que pode ser algo não-trivial, como no caso do metaGGA.

Uma possível aproximação é fazer a derivada do funcional $E_{xc}^{orb}[\phi_i[\rho]]$ em relação aos orbitais, e não à densidade como no OEP. As implementações atuais ditas auto-consistentes dos funcionais metaGGAs são realizadas dessa maneira [27, 54]. Novamente, essa abordagem pode não ser possível caso não seja possível obter a derivada.

A abordagem aproximada mais utilizada e bem mais rápida computacionalmente do que essas citadas, é a implementação denominada pós-auto-consistente. Nessa,

um cálculo auto-consistente é feito previamente com um funcional mais simples e as densidades e orbitais resultantes são utilizados no cálculo da energia do funcional mais complexo. Claramente, é uma metodologia bem mais simples, no entanto ela não fornece os potenciais Kohn-Sham, os orbitais e autovalores do funcional complexo. Essa é a forma que o metaGGA TPSS foi implementado no programa SIESTA, como mostramos anteriormente.

Sendo assim, uma forma mais eficiente para o cálculo auto-consistente de funcionais complexos ainda é uma questão importante na DFT. Nessa linha de desenvolvimento, Cafiero e Gonzalez [55] propuseram um método que consiste em aplicar um fator de escalamento ao potencial de troca e correlação do funcional mais simples de maneira que ele se aproxime do potencial esperado do funcional mais complexo. Chamaremos essa proposta de auto-consistência escalada globalmente (GSSC – *Globally Scaled Self-consistency*). No entanto, a dedução do GSSC apresentada por eles não está formalmente correta e apresentaremos uma maneira mais rigorosa para se obter essa auto-consistência escalada [56].

Para demonstrar nossa proposta começamos considerando um funcional complexo $E_{xc}^B[\rho]$ com potencial $v_{xc}^B(\mathbf{r})$, e um funcional simples $E_{xc}^A[\rho]$ com potencial $v_{xc}^A(\mathbf{r})$. Definimos então a razão das energias:

$$F_{xc}[\rho] = \frac{E_{xc}^B[\rho]}{E_{xc}^A[\rho]}, \quad (3.14)$$

que pode ser reescrita como:

$$E^B[\rho] = \frac{E^B[\rho]}{E^A[\rho]} E^A[\rho] =: F[\rho] E^A[\rho]. \quad (3.15)$$

Note que podemos escrever essa identidade para um funcional arbitrário da energia.

Podemos agora fazer a derivada funcional do produto $F[\rho]E^A[\rho]$:

$$\begin{aligned} v^B(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E^B[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} E^A[\rho] + F[\rho] \frac{\delta E^A[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} E^A + F[\rho] v^A(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.16)$$

A derivada funcional da razão $F[\rho]$ é dada por

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \frac{E^B}{E^A} = \frac{E^A[\rho]v^B(\mathbf{r}) - E^B[\rho]v^A(\mathbf{r})}{E^A[\rho]^2}. \quad (3.17)$$

Substituindo-a na Equação 3.16 temos a seguinte identidade:

$$v^B(\mathbf{r}) = \frac{E^A[\rho]v^B(\mathbf{r}) - E^B[\rho]v^A(\mathbf{r})}{E^A[\rho]} + F[\rho]v^A(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Desconsiderando o primeiro termo, ficamos com uma expressão simples para v^B aproximado:

$$v^B(\mathbf{r}) \approx v^{GSSC}(\mathbf{r}) := F[\rho]v^A(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

A forma da Eq. 3.18 sugere uma simples explicação do porquê a auto-consistência escalada pode fornecer bons resultados. Isto é, $v^{GSSC}(\mathbf{r})$ é uma boa aproximação para $v^B(\mathbf{r})$ se o primeiro termo dessa equação puder ser desconsiderado quando comparado com o segundo. Assim, a auto-consistência globalmente escalada é válida se o critério:

$$C1 := \frac{|E^A[\rho]v^B(\mathbf{r}) - E^B[\rho]v^A(\mathbf{r})|}{|E^B[\rho]v^A(\mathbf{r})|} \ll 1 \quad (3.20)$$

for satisfeito em todos os pontos do espaço. Esse critério é suficiente, mas não necessário para o uso do GSSC.

Aplicamos o GSSC no estudo de átomos e íons, considerando tanto as energias totais quanto os autovalores Kohn-Sham, com os funcionais LDA, GGA (PBE), metaGGA (TPSS) e LDA com correção de auto-interação [16] (SIC – *self interaction correction*). Os dados são apresentados no Apêndice A, na seção A.3. De maneira geral, observamos da análise dos dados que o escalamento global fornece resultados um pouco melhores para as energias do estado fundamental quando comparado com o método de pós-auto-consistência, tanto para os sistemas neutros quanto para os íons (positivos).

No caso da aproximação metaGGA temos que os resultados obtidos via GSSC e via um cálculo pós-autoconsistente (a partir do GGA PBE) são bastante semelhantes.

Além disso, em particular, os resultados obtidos aplicando o GSSC no funcional LDA mais a correção do SIC são muito bons. Nesse caso, temos uma importante diferença em relação aos cálculos usualmente feitos com essa correção, pois agora o potencial local é o mesmo para todos orbitais e naturalmente ortogonais, o que não ocorre nas implementações usuais do SIC.

Outra característica interessante do GSSC é que ele fornece os autovalores Kohn-Sham, ao contrário dos métodos pós-autoconsistentes. No entanto, os autovalores não obedecem a um princípio variacional e aproximações do tipo GSSC podem fornecer resultados piores para essa grandeza, em relação ao que se obtém para a energia total. Por exemplo, temos que para a transição entre LDA e GGA os autovalores não escalados fornecem melhores resultados do que os do GSSC. Já no caso do metaGGA, não existe nenhum resultado completamente auto-consistente disponível na literatura para comparação (pois exigiria um cálculo do tipo OEP); portanto, o GSSC pode ser uma boa primeira aproximação. Por outro lado, no caso do SIC, temos uma considerável melhora em relação aos autovalores LDA, mas ainda menor do que as obtidas para a energia total.

Mostramos, assim, um novo esquema de auto-consistência escalada que permite a implementação de forma eficiente de funcionais mais complexos, sem exigir a derivada funcional em relação aos orbitais ou à densidade.

Capítulo 4

Simulação Computacional

No Capítulo anterior mostramos a Teoria do Funcional da Densidade que permite a resolução da parte eletrônica de forma *ab initio*. Neste Capítulo mostraremos uma técnica utilizada para fazer a amostragem do espaço de fases: o método de Monte Carlo. Essa técnica pode ser mais viável e eficiente na amostragem do espaço de fases no estudo de situações em que não se deseja acompanhar a evolução dinâmica do sistema.

Apresentaremos uma breve revisão sobre os fundamentos teóricos do método e em seguida sua implementação no código SIESTA. Por fim, apresentaremos uma nova metodologia que combina o Monte Carlo com otimizações intramoleculares da geometria dos sistemas, exemplificada para o caso de simulações com átomos leves.

4.1 Método de Monte Carlo

Inicialmente, o método de Monte Carlo (MC) foi desenvolvido com o objetivo 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.* [57], nos anos 50, e

com o surgimento de computadores mais rápidos.

O método de MC 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 aleatoriamente 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 dinâmica molecular, mas sim a um algoritmo numérico para 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., que são as grandezas geralmente obtidas nos experimentos) é feita por meio da mecânica estatística. Essa teoria trata de sistemas com vários graus de liberdade e tem como objetivo obter médias de observáveis macroscópicos desses sistemas a partir da Hamiltoniana supostamente conhecida e 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:

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_i A_i e^{-\beta E_i}, \quad (4.1)$$

na qual i representa os microestados do sistema, p_i é a distribuição de probabilidade de Boltzmann para um sistema em equilíbrio térmico, $\beta = (kT)^{-1}$ na qual $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann, e Z é a função de partição do sistema dada por:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (4.2)$$

No entanto, só é possível calcular essa soma (Eq. 4.1), sobre todos os estados, para sistemas muito pequenos ou muito simples. Para o estudo de sistemas mais reais e

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 $\langle A \rangle$ (Eq. 4.1), é dado por [3]:

$$A_M = \frac{\sum_{\mu=1}^M A_\mu p_\mu^{-1} e^{-\beta E_\mu}}{\sum_{\mu=1}^M p_\mu^{-1} e^{-\beta E_\mu}}; \quad (4.3)$$

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 para resolver esse problema 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 (4.3), torna-se simplesmente:

$$A_M = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M A_\mu. \quad (4.4)$$

Além disso, uma técnica para acelerar a convergência do cálculo das médias é escolher preferencialmente os estados mais importantes, com maior contribuição na soma na Eq. 4.4. A esse procedimento denomina-se amostragem relevante (*importance sampling*).

Outra característica desse método é que as configurações geradas pela simulação MC 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:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1. \quad (4.5)$$

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:

$$p_{\mu}P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu}P(\nu \rightarrow \mu), \quad (4.6)$$

com a razão entre elas dada por:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_{\nu}}{p_{\mu}} = e^{-\beta(E_{\nu}-E_{\mu})}. \quad (4.7)$$

Existe mais de uma maneira de se satisfazer à equação (4.7). 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 [57]. Nesse algoritmo, as transições de probabilidade são dadas por:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} 1 & \text{se } E_{\nu} \leq E_{\mu} \\ \frac{p_{\nu}}{p_{\mu}} = e^{-\beta\Delta E} & \text{se } E_{\nu} > E_{\mu}, \end{cases} \quad (4.8)$$

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

Do ponto de vista prático, as Eqs. 4.8 estabelecem regras de aceitação e rejeição para as mudanças de configuração do sistema e são elas que caracterizam o algoritmo de Metropolis. Portanto, se uma configuração de menor energia for gerada, então ela sempre será 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 4.1 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 4.1: Esquema de aceitação e rejeição do algoritmo de Metropolis.

4.1.1 Implementação do método Monte Carlo

Nas simulações realizadas nos trabalhos desta tese utilizamos o método MC com cálculos de energia *ab initio*. Essa metodologia foi implementada no código SIESTA [6, 7]. A seguir descreveremos brevemente essa implementação.

Um algoritmo de simulação Monte Carlo pode ser esquematizado 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.

A alteração das configurações também pode ser feita de diversos modos, uma vez que os movimentos numa simulação MC não precisam ser movimentos “físicos” (determinísticos). 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 aceitação 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 rígidos 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) .¹

¹Na próxima seção discutiremos mais a respeito dessa aproximação de corpos rígidos e mostraremos a implementação de um algoritmo que permite o movimento dos graus de liberdade intramoleculares.

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:

$$\begin{aligned}x_{i+1} &= x_i + \delta r \xi_1 \\y_{i+1} &= y_i + \delta r \xi_2 \\z_{i+1} &= z_i + \delta r \xi_3 ,\end{aligned}\tag{4.9}$$

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, diminuindo a eficiência da amostragem do espaço de fases.

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

$$\alpha_{i+1} = \alpha_i + \delta\theta \xi ,\tag{4.10}$$

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.

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, 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* [58], que será então utilizado nas simulações.

A Figura 4.2 a seguir ilustra esquematicamente o algoritmo de simulação do

programa MC *ab initio* (AIMC) implementado.

Figura 4.2: Ilustração esquemática do programa MC implementado, no qual os cálculos de energia total são realizados via DFT (calculados no código SIESTA).

4.2 Simulações considerando movimentos intramoleculares

Na seção anterior descrevemos a implementação do Monte Carlo considerando as moléculas como corpos rígidos. Essa é uma aproximação bastante utilizada, tanto no MC quanto na dinâmica molecular. Nessa seção discutiremos algumas características e limitações dessa aproximação e apresentaremos uma nova metodologia que permite incluir os graus de liberdade intramoleculares.

A aproximação de corpos rígidos considera cada molécula como uma única unidade rígida. Apesar de as moléculas não se comportarem assim na natureza, essa aproximação é baseada na diferença da ordem de grandeza das interações que ocorrem entre os átomos da mesma molécula e entre as diferentes moléculas.

Em simulações de moléculas que contêm átomos leves (por exemplo, o hidrogênio) essas diferenças são ainda maiores. Dada a diferença de massa entre os átomos, observa-se nesses sistemas que existe uma grande diferença entre os modos vibracionais associados aos movimentos intramoleculares e aos dos intermoleculares. Por exemplo, para o caso de um dímero de água, $(\text{H}_2\text{O})_2$, os modos intermoleculares têm frequências da ordem de $200 - 500 \text{ cm}^{-1}$, enquanto os intramoleculares apresentam valores muito mais altos, entre 1600 e 3700 cm^{-1} .

Esses dois tipos de vibrações (intra e intermoleculares) correspondem a 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 passo de integração a ser utilizado deve ser muito pequeno, para

que se consiga descrever a rápida vibração intramolecular. Isso resulta em simulações que necessitam de mais passos para um dado tempo total e tornam-se 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.

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 . Consequentemente, 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 [59], 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.* [60] mostraram que ela fornece resultados melhores dos que os obtidos com a água totalmente flexível, quando comparados com os dados experimentais, uma vez que esses modos intramoleculares não deveriam ser tratados classicamente.

No entanto, existem casos em que a flexibilidade das moléculas é relevante, como

por exemplo no caso da hidratação de íons ou de moléculas [61–64]. 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, a inclusão explícita dos movimentos intramoleculares tem alguns problemas, como a questão do passo de integração e da diferença de escala de energia associada aos movimentos. Uma possibilidade para resolver essas questões 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 [62,63,65]. Um exemplo é o modelo proposto por B. Hess [65], 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 característicos dos potenciais empíricos.

Obviamente, o melhor procedimento seria considerar todos os graus de liberdade via mecânica quântica. Atualmente já existem técnicas que permitem isso, por exemplo, os cálculos utilizando integrais de caminho [66]. No entanto, essas simulações demandam um tempo computacional muito alto, tornando-as inviáveis para a maioria dos sistemas de interesse.

Dessa maneira, propomos nesse trabalho uma nova abordagem para a simulação de sistemas em que o ajuste das distâncias intramoleculares seja importante. Os graus de liberdade intramoleculares são posicionados nos seus mínimos locais da SEP de forma adiabática, porém sem acrescentar energia a esses modos. A idéia é separar os dois tipos de movimento (intra e intermoleculares), fundamentado no fato de que as escalas de tempo associadas a esses dois tipos de movimento são bastante distintas, sendo a dos intramoleculares muito mais rápida. Podemos considerar esse procedimento de

forma análoga à aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, que também separa movimentos (eletrônicos e nucleares) que possuem escalas de tempo diferentes.

O desacoplamento entre os modos é feito combinando simulação Monte Carlo *ab initio* (AIMC) de moléculas rígidas com otimização das coordenadas intramoleculares via a técnica de Gradiente Conjugado (CG – *Conjugate Gradient*).

O algoritmo de simulação dessa metodologia consiste em duas etapas: primeiramente, realiza-se um passo de 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 CG, 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. A energia total da configuração obtida após o relaxamento é a utilizada na probabilidade de aceitação (do algoritmo de Metropolis [57]).

A figura 4.3 a seguir ilustra simplificada o algoritmo de simulação e os movimentos permitidos em cada etapa (MC e CG). Na figura 4.4 ilustramos os movimentos intramoleculares realizados durante o processo de otimização. Vale ressaltar que consideramos como passo de MC o conjunto dos dois movimentos (MC e CG) e a energia considerada no algoritmo de Metropolis é obtida após a relaxação intramolecular.

Os movimentos intramoleculares também poderiam ser feitos utilizando o método de MC modificado, isto é, apenas aceitando movimentos que diminuíssem a energia. Desse modo, 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 se adapte (minimize) localmente, optamos por utilizar a técnica CG, pois ela é mais eficiente computacionalmente na otimização de geometrias quando comparada com o

Figura 4.3: Algoritmo para mudança das configurações nas simulações Monte Carlo em conjunto com otimização dos graus de liberdade intramoleculares via CG. As duas etapas constituem um passo de MC.

Figura 4.4: Ilustração dos movimentos intramoleculares realizados na etapa de otimização de geometria, via a técnica de CG.

MC.

Essa metodologia é genérica e não se limita apenas ao caso da água, podendo ser aplicada em diferentes casos. Por exemplo ela já foi empregada no estudo de fios de ouro com impurezas de hidrogênio [67], sendo que nesse caso o método foi adaptado para uma simulação de dinâmica molecular.

Capítulo 5

Aglomerados de água

A água é um dos sistemas mais importantes da natureza, com propriedades muito peculiares e interessantes. Ela tem um papel fundamental em diversos fenômenos físicos, químicos e biológicos. Isso motivou a realização de diversos trabalhos tanto teóricos quanto experimentais no intuito de compreender e descrever as propriedades e características da água. Em particular, a descrição detalhada do arranjo das ligações de hidrogênio e sua dinâmica é fundamental para a compreensão desses processos. Os aglomerados (*clusters*) de água podem servir como modelos no estudo dessa descrição das ligações de hidrogênio em um nível molecular. Além disso, eles têm um papel importante em diversos fenômenos que ocorrem na atmosfera, como por exemplo na formação de chuva ácida e na absorção de radiação das nuvens [68].

Experimentalmente, o trabalho de Dyke e colaboradores [69] pode ser considerado como o primeiro a determinar a estrutura do dímero de água, $(\text{H}_2\text{O})_2$, utilizando espectroscopia de feixe molecular. Para os outros aglomerados pequenos, os trabalhos de Saykally e colaboradores [70–72] de espectro de tunelamento-rotação-vibração (*vibration-rotation-tunneling spectra*) forneceram informações importantes sobre a estrutura e modos vibracionais desses sistemas.

De maneira geral, podemos listar as seguintes técnicas experimentais utilizadas para o estudo de aglomerados de água: método de isolamento em matrizes química-

mente inertes, experimentos com gotas de hélio e métodos em fase gasosa como por exemplo espectroscopia diferencial de frequência de laser em expansões supersônicas (*laser difference frequency spectroscopy in supersonic expansions*). [73] Entretanto, a determinação dos mínimos de energia desses aglomerados não é um processo fácil, devido a interconversão entre várias estruturas estáveis acopladas aos movimentos dos hidrogênios via tunelamentos quânticos.

Outra questão interessante é compreender o comportamento do espectro vibracional de aglomerados pequenos de água, que pode servir como modelo para o entendimento do sistema em fase condensada. Em particular, a espectroscopia do estiramento da ligação OH serve como prova estrutural de sistemas que contenham água, uma vez que essa frequência é sensível à ligação de hidrogênio, isto é, o espectro vibracional muda conforme a geometria da ligação de hidrogênio e a coordenação da molécula de água [74, 75]. Essas propriedades vibracionais são fundamentais na comparação entre teoria e experimento.

Uma outra característica interessante dos aglomerados de água é o fato deles possuírem momento de dipolo não-nulo. Mesmo no caso de uma única molécula de água observa-se um momento de dipolo permanente igual a $1,8546(6) D$ [76], resultado obtido na década de 1970 via efeito Stark rotacional. Sabe-se que o momento de dipolo do monômero aumenta na água líquida, porém o valor exato continua sendo uma questão em aberto [77]. A análise do dipolo de aglomerados finitos pode fornecer indícios de como ocorre essa transição.

Teoricamente diversos trabalhos já foram feitos com o intuito de obter o momento de dipolo dos aglomerados de água, porém geralmente focando na configuração de mais baixa energia [78]. Já em termos experimentais, as informações ainda são escassas e com discrepâncias. Recentemente, R. Moro e colaboradores [79] mediram a resposta de pequenos aglomerados de água a um campo elétrico e observaram que existe uma transição do valor do momento de dipolo de aglomerados com até oito moléculas de

água para os que contém mais (até 14 moléculas).

Em relação aos cálculos teóricos, diversos métodos são utilizados para o estudo dos aglomerados de água: desde potenciais empíricos simples [80] até cálculos mais sofisticados incluindo efeitos quânticos [81]. A maioria dos potenciais empíricos utilizados são potenciais de pares, parametrizados para reproduzir algumas das propriedades da água líquida. No entanto, como os aglomerados de água possuem propriedades distintas as desses sistemas, a maioria dos potenciais empíricos não fornecem bons resultados na descrição dos aglomerados.

Para avançar na compreensão das propriedades dos aglomerados de água, estudos utilizando métodos *ab initio* são fundamentais. Além disso, recentemente a necessidade de incluir efeitos quânticos tem sido considerada em diversos estudos [81]. Entretanto, considerar todos os graus de liberdade quanticamente ainda é inviável computacionalmente para a maioria das aplicações. Portanto, uma possível solução são as simulações *ab initio* incluindo os movimentos intramoleculares, tal como foi apresentado no Capítulo 4.

Estudamos nesse trabalho o caso de aglomerados pequenos de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($2 \leq n \leq 10$). Inicialmente caracterizamos a configuração de mais baixa energia, analisando aspectos estruturais e vibracionais. Em seguida, utilizando simulações de Monte Carlo, observamos como essas características são alteradas ao incluir o efeito de temperatura. As simulações AIMC foram realizadas tanto utilizando a aproximação de corpos rígidos quanto permitindo que o sistema se adapte às novas configurações, por meio das relaxações intramoleculares. Com isso, podemos analisar a influência da relaxação geométrica em diversas propriedades. Por fim, ao permitir agora que os comprimentos da ligação OH sejam posicionados no mínimo local da SEP torna-se possível obter o modo de vibração de estiramento dessa ligação e a análise desse comportamento também é considerada.

5.1 Caracterização dos aglomerados de água

A primeira etapa no estudo dos aglomerados moleculares foi a caracterização dos mínimos de energia utilizando DFT. Para obter as propriedades de interesse, otimizamos a geometria utilizando o código computacional SIESTA [35].

Para a descrição dos elétrons de valência utilizamos uma base dita DZP, ou seja, são utilizadas duas funções radiais para cada momento angular (duplo- ζ , DZ), mais a função de polarização (P) (orbital cujo momento angular é superior em uma unidade ao do elétron de valência com maior número quântico principal). Já os elétrons de caroço são representados por pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins. [36]

Em relação ao tamanho da supercélula cúbica, vários testes foram realizados considerando diferentes tamanhos para os lados. 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 grande momento de dipolo permanente. 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, concluímos que o cubo de lado 20 Å seria o mais adequado e portanto o utilizado no caso do dímero. Para os outros aglomerados utilizamos cubos de lados 25 Å para o trímero e 30 Å para os demais sistemas.

Para os outros parâmetros computacionais do SIESTA utilizamos os seguintes valores: 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 200 Ry , resultando numa malha com espaçamento entre os pontos de 0,1 Å. O critério de

convergência da matriz densidade foi atingido quando a diferença entre cada elemento das matrizes densidades no ciclo autoconsistente for menor do que 1×10^{-4} . O critério de força adotado para a otimização foi de 0,001 eV/Å.

Estabelecidos os parâmetros computacionais, otimizamos a geometria de todos os aglomerados de água considerados, via a técnica de Gradiente Conjugado (CG). Nos cálculos de energia total utilizamos a aproximação GGA para o funcional de energia de troca e correlação, na forma denominada BLYP [23,25]. Escolhemos esse funcional por ele fornecer bons resultados, comparáveis com os obtidos com o método de perturbação MP2 para esses aglomerados [82].

Consideramos também a possibilidade de estudar esses sistemas utilizando os nossos novos funcionais baseados no PBE, conforme foi apresentado no Capítulo 3. No entanto, como já era esperado (dado os resultados obtidos para as outras moléculas), esses funcionais fornecem resultados piores para os aglomerados de água do que o BLYP. No Apêndice B mostramos os valores obtidos com os funcionais do tipo $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ para as propriedades geométricas das configurações de mínimo de energia para os sistemas estudados (vide Tabelas B.1 a B.7).

Vale ressaltar que a superfície de energia potencial (SEP) para esses aglomerados é muito rasa em torno da região de mínimo, o que dificulta a obtenção do mínimo global já que existem vários mínimos locais com energias muito próximas. Portanto, esse procedimento de otimização não garante que o mínimo global de energia é obtido. No entanto, pode-se aprender bastante sobre as propriedades das ligações de hidrogênio analisando os mínimos (que podem ser locais) obtidos. Essa dificuldade em caracterizar o mínimo também ocorre experimentalmente, devido a grande interconversão entre as diversas estruturas estáveis.

As Figuras 5.1–a a 5.1–f ilustram as geometrias obtidas para os aglomerados de água estudados: $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3, 4, 8, 9$ e 10. A seguir mostraremos as propriedades estruturais e os momentos de dipolo obtidos para cada um dos sistemas.

Figura 5.1: Geometrias dos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, a) $n = 2$, b) $n = 3$, c) $n = 4$, d) $n = 8$, e) $n = 9$ e f) $n = 10$.

A Tabela 5.1 ilustra as características estruturais, o momento de dipolo¹ e os modos vibracionais obtidos para a molécula de água. Nessa tabela também estão indicados resultados experimentais.

Tabela 5.1: H_2O . Propriedades do monômero de água obtidas via DFT (GGA BLYP), 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)	$\widehat{\text{HOH}}^{(o)}$	μ (D)	ν_1	ν_2	ν_3
BLYP	0,975	104,7	1,83	3663	3782	1638
Expt.	0,957 ^[83]	104,5 ^[83]	1,855 ^[84]	3832 ^[83]	3943 ^[83]	1648 ^[83]

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 5.2. Observamos na Tabela 5.1 que os nossos resultados para essas frequências estão em acordo com os

¹Para os dipolos utilizaremos a unidade D (Debye), sendo $D = 3,336 \times 10^{-30} \text{C/m}$.

experimentais (com erro menor do que 5%) .

Figura 5.2: 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 5.1 observamos que o comprimento da ligação OH no nosso caso é superestimado em aproximadamente 2% comparado com o valor experimental. No caso do momento de dipolo, temos que o valor é subestimado em relação ao experimental em 2%. Além disso, nossos resultados estão em acordo com os obtidos via DFT propostos na literatura [85, 86].

(H_2O)₂—A Figura 5.1—a ilustra a geometria do dímero, que possui simetria C_s e é a observada experimentalmente [69]. Esse sistema possui três hidrogênios livres, isto é, que não participam de ligação de hidrogênio e apenas um que participa, o doador. Como pode-se notar na Tabela 5.2 os comprimentos das ligações OH para os dois casos são diferentes, sendo maior no caso do doador (da ordem de 1% em relação à distância do monômero isolado). Já para os aceitadores não há uma mudança significativa da geometria quando comparado com os dados da molécula isolada. Na Tabela 5.2 também estão listadas as outras características estruturais do dímero.

Também obtivemos o espectro vibracional para o dímero de água, que possui 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 5.3 mostra os nossos resultados para o espectro vibracional desse sistema, além de resultados experimentais [87].

Na Tabela 5.4 reunimos as propriedades obtidas para os aglomerados com três,

Tabela 5.2: $(H_2O)_2$ Propriedades do dímero de água calculadas via DFT (GGA BLYP), comparadas com resultados experimentais (Expt.). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH d_{OH} (para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}^{(o)}$	d_{OO} (Å)	μ (D)
BLYP	0,984	0,975	171,3	2,93	2,38
Expt. ^[69]			174	2,98	2,60

Tabela 5.3: Modos vibracionais, em cm^{-1} , para o dímero de água calculados com DFT (GGA BLYP) e valores experimentais.

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}
BLYP	185	231	340	368	481	640	1650	1669	3545	3655	3742	3766
Expt ^[87]	88	103	108	143	311	523	1599	1616	3601	3660	3735	3745

quatro, oito, nove e dez moléculas de água. Os erros apresentados referem-se aos desvios padrão obtidos das variações dos comprimentos e ângulos das ligações de cada sistema.

$(H_2O)_3$ —O trímero de água, ilustrado na Fig. 5.1–b, possui como mínimo global uma estrutura cíclica com simetria C_1 . Essa geometria foi determinada tanto por resultados de espectroscopia quanto por cálculos teóricos [88]. Ela é uma estrutura mais rígida do que a do dímero, com uma distância entre os átomos de oxigênio de 2,81 Å (valor em acordo com o dado experimental de 2,88 Å [70]). A diminuição da ligação de hidrogênio no caso do trímero em relação à do dímero deve-se principalmente a efeitos não-aditivos de cooperação entre as ligações de hidrogênios e sugere que as geometrias desses aglomerados não podem ser descritas de forma acurada utilizando apenas po-

Tabela 5.4: Propriedades dos aglomerados de água $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9$ e 10 obtidas via DFT (GGA BLYP). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}^{(o)}$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ . Os erros são referentes aos desvios padrão.

	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}^{(o)}$	d_{OO} (Å)	μ (D)
$n = 3$	0,992	0,975	152 ± 1	2,81	1,27
$n = 4$	1,000	0,975	169,1	2,77	0,00
$n = 8$	$1,00 \pm 0,01$	0,975	163 ± 4	$2,82 \pm 0,09$	0,00
$n = 9$	$1,00 \pm 0,01$	0,975	167 ± 5	$2,81 \pm 0,09$	1,78
$n = 10$	$1,00 \pm 0,01$	0,975	167 ± 4	$2,8 \pm 0,1$	2,67

tenciais de pares. Nesse sistema, cada monômero age tanto como um doador quanto como um aceitador de ligação de hidrogênio, ou seja, as moléculas são denominadas DA (“single donor-acceptor” – mono doadora e mono receptora). A diferença do comprimento da ligação OH para cada um dos hidrogênios (livre e doador) é ainda maior do que no caso do dímero. Além disso, notamos que dois dos hidrogênios livres estão acima do plano formado pelos átomos de oxigênio e um está abaixo, caracterizando uma estrutura do tipo *uud* (*u* – “up”, *d* – “down”). Outra característica interessante do trímero é que ele possui as três ligações de hidrogênio não-lineares, sendo o ângulo delas da ordem de 150° , tanto experimentalmente [70] quanto nos nossos cálculos.

$(\text{H}_2\text{O})_4$ —A estrutura mais estável para o tetrâmero é uma geometria cíclica e quase planar (Fig. 5.1-c), com os hidrogênios livres alternados para cima e para baixo em relação ao plano dos oxigênios. Analogamente ao caso do trímero, nesse sistema cada molécula de água possui um hidrogênio doador na ligação de hidrogênio e outro livre (moléculas do tipo DA). Novamente, as distâncias OH são bem distintas nos dois casos. As distâncias entre os átomos de oxigênio também são menores do que a

do dímero, e o valor 2,77 Å está em acordo com o experimental (2,79 Å) [71]. Essa estrutura possui simetria pertencente ao grupo S_4 e portanto um momento de dipolo total nulo. Também podemos notar que o ângulo da ligação de hidrogênio está mais próximo do valor ideal (ligação linear) em relação ao que foi obtido para o trímero, indicando que as ligações de hidrogênio são então mais fortes quando comparadas com as do trímero. Essa característica refletirá nos modos vibracionais de estiramento da ligação OH, que serão menores no caso do tetrâmero, conforme será apresentado posteriormente.

Sabe-se da literatura que o hexâmero, $(\text{H}_2\text{O})_6$, representa um ponto de transição entre estruturas bidimensionais e tridimensionais [89], ou seja, estruturas não-cíclicas podem ser mais estáveis do que as cíclicas. Sendo assim, para aglomerados com mais de seis moléculas de água espera-se obter como mínimo estruturas não-cíclicas.

$(\text{H}_2\text{O})_8$ — Obtivemos para o octâmero, $(\text{H}_2\text{O})_8$, uma estrutura cúbica com simetria D_{2d} e momento de dipolo total nulo (vide Fig. 5.1-d). As faces do cubo são constituídas por duas moléculas do tipo DDA (“double donor-single acceptor” – duplo doadora e mono receptora) e duas do tipo DAA (“single donor-double acceptor” – mono doadora e dupla receptora), com as ligações alternadas entre elas. Para as moléculas do tipo DDA, os comprimentos da ligação OH são sempre iguais a 0,988 Å. Já para as moléculas DAA observamos dois valores de comprimento OH: um de 0,975 Å correspondente ao hidrogênio livre e o outro de 1,011 Å para o OH que participa da ligação de hidrogênio. Essa diferença nos comprimentos das ligações OH provenientes do tipo de molécula (DAA ou DDA) está relacionada a uma transferência de carga nas ligações de hidrogênio e acarretará diferenças nas frequências de estiramento dos OH correspondentes. Em relação à distância entre os átomos de oxigênio das ligações de hidrogênio, temos que os que são provenientes de moléculas DDA (vetor distância com origem nessa molécula) são maiores dos que os de DAA, sendo iguais a 2,875 Å e 2,701 Å, respectivamente. Analogamente ao caso do tetrâmero, por questões de simetria, o

momento de dipolo total do octâmero é nulo.

$(\text{H}_2\text{O})_9$ —O mínimo obtido para o caso do eneâmero (Fig. 5.1-e) pode ser visto como dois anéis – um pentâmero e um tetrâmero – conectados por quatro ligações de hidrogênio; ou pode-se considerar como um octâmero com uma molécula adicional inserida em um dos cantos. Observamos na estrutura do eneâmero que duas moléculas do tetrâmero “inferior” participam de duas ligações de hidrogênio e as outras duas apenas de uma, tendo um hidrogênio livre. Portanto temos duas moléculas do tipo DDA e outras duas DAA. Na parte “superior” (em que se tem a molécula adicional), temos uma disposição semelhante a da parte inferior, porém com mais uma molécula do tipo DA inserida entre as ligações de hidrogênio. No caso das moléculas do tipo DAA, o comprimento médio da ligação OH livre é 0,975 Å e para o OH doador é 1,014 Å. Já para as moléculas do tipo DDA, o comprimento das ligações OH possuem valores intermediários entre esses dois apresentados, sendo o valor médio dentre todas as moléculas igual a 0,990 Å. Também pode-se observar uma diferença no ângulo intramolecular HOH entre as moléculas do tipo DDA e as DAA. Para as primeiras o valor médio é igual a 104,3°, enquanto para as DAA temos um ângulo médio de 106,4°. Além disso, as ligações de hidrogênio em que o hidrogênio doador pertence a uma molécula DAA são mais lineares (ângulo da ordem de 170°) em relação as provenientes das DDA (ângulo da ordem de 160°), e a distância entre os átomos de oxigênio é menor (2,700 Å para DAA e 2,888 Å para as DDA). Considerando todos os comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio de primeiros vizinhos temos um valor médio de 2,81 Å.

$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ —Para o decâmero obtivemos como mínimo uma estrutura “gaiola” (vide Fig. 5.1-f), composta por dois pentâmeros conectados e com um momento de dipolo total não-nulo igual a 2,66 D. Nesse aglomerado também observamos que os comprimentos das ligações OH das moléculas do tipo DAA são maiores quando comparados com as do tipo DDA. Os comprimentos de ligação OH que não participam de ligações

de hidrogênio são iguais 0,975 Å; para as moléculas que fazem apenas uma ligação de hidrogênio (DAA) eles tem o valor médio de 1,015 Å e para os provenientes das moléculas DDA o valor médio é 0,990 Å. Analogamente ao caso do eneâmero, as moléculas do tipo DAA possuem o ângulo intramolecular $\widehat{HOH}$ maior (da ordem de 106°) do que os das moléculas DDA (da ordem de 104°). A distância média entre os átomos de oxigênio é similar a obtida para o caso com nove moléculas, ou seja, 2,81 Å.

Na Figura 5.3 resumimos as informações estruturais apresentadas na Tab. 5.4 dos aglomerados de água em função do número de moléculas de água em cada sistema. As barras de erro representam os desvios padrão para os diferentes comprimentos e ângulos de ligação provenientes das diferentes moléculas. De maneira geral, observamos uma diminuição da distância entre os átomos de oxigênio à medida que aumentamos o número de moléculas de água no sistema até atingir o tetrâmero. A partir do octâmero temos um valor praticamente constante para essa grandeza.

Além disso, podemos notar que para todos os aglomerados de água estudados o comprimento da ligação OH dos hidrogênios livres é praticamente igual ao do monômero e permanece constante, independente do número de moléculas. Já o OH que participa da ligação de hidrogênio possui diferenças significativas em relação ao valor de equilíbrio. E o valor do comprimento dessa ligação depende da maneira em que a molécula participa da ligação de hidrogênio, isto é, moléculas do tipo DA, DDA, DAA. No caso dos sistemas maiores ($n = 8, 9, 10$) a barra de erro ilustra exatamente a presença desses diferentes tipos de moléculas. Notamos então que há uma variação significativa da distância OH intramolecular e é importante considerar isso nas simulações. Como mostraremos no Capítulo 6 essas características estruturais serão extremamente importantes na compreensão das propriedades vibracionais desses sistemas.

Por fim, apresentamos na Figura 5.4 abaixo as frequências obtidas para a geometria de mínimo de cada um dos aglomerados de água estudados.

Figura 5.3: Propriedades estruturais dos mínimos dos aglomerados de água, $(H_2O)_n$, em função do número (n) de moléculas de água no sistema. Estão ilustrados os valores médios em: a) da distância entre os oxigênios (primeiros vizinhos), b) dos comprimentos da ligação OH intramolecular, c) do ângulo da ligação de hidrogênio e d) dos ângulos intramoleculares. As barras de erro representam os desvios padrão para os diferentes comprimentos e ângulos de ligação

Temos para cada sistema um conjunto de modos vibracionais correspondentes aos movimentos intermoleculares e que apresentam frequências mais baixas (podendo ser da ordem de 1000 cm^{-1} para os aglomerados maiores). Para cada sistema com n moléculas de água temos $n \times 3$ modos vibracionais intramoleculares, que correspondem a parte de altas frequências do espectro. Na região de 1600 cm^{-1} temos as frequências relacionadas ao modo de deformação angular. Nessa região podemos observar que

Figura 5.4: Frequências vibracionais para as geometrias de mínimo de cada um dos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$. As linhas pontilhadas vermelhas indicam os modos vibracionais obtidos para a molécula de água isolada.

há um desvio para o azul (*blueshift*), isto é, aumento da frequência, em relação à frequência do monômero isolado de água. Esse aumento ocorre devido ao aumento do ângulo HOH intramolecular à medida em que o sistema aumenta e também pelo fato das moléculas de água estarem ligadas a outras moléculas de água.

Por fim, a região de frequências mais altas (acima de 3000 cm^{-1}) corresponde aos modos de estiramento da ligação OH. Esses modos intramoleculares estão diretamente relacionados à geometria de cada molécula de água. Como foi mostrado anteriormente, os comprimentos de ligação OH das moléculas livres (que não participam da ligação de hidrogênio) praticamente não se alteram ao aumentar o sistema. Isso implica que as frequências intramoleculares associadas ao estiramento da ligação OH livre não

serão muito distintas em relação ao monômero de água. Entretanto, ao aumentar o número de moléculas no sistema já é possível notar um deslocamento para o vermelho (frequências menores) em relação à frequência do monômero.

Já as frequências de estiramento OH correspondentes às ligações que participam das ligações de hidrogênio terão um desvio para o vermelho maior em relação ao monômero devido ao aumento no valor do comprimento da ligação OH. Além disso, para os aglomerados maiores ($n = 8, 9, 10$) podemos distinguir duas regiões na região do espectro de estiramento OH: uma mais baixa referente as moléculas do tipo DAA e outra com valores mais altos referentes as moléculas DDA.

Notamos, assim, que os aglomerados de água apresentam uma grande diferença entre os modos vibracionais intermoleculares e os intramoleculares, sendo os últimos muito mais altos. Essa característica da água, já presente no dímero, tem consequências importantes nas simulações computacionais, que serão abordadas nas seções a seguir. A partir da análise desses modos vibracionais já é possível inferir a importância da flexibilidade dos graus de liberdade intramoleculares das moléculas de água, particularmente do comprimento da ligação OH (cujas frequências associadas são maiores do que as relacionadas à deformação angular).

Além disso, o espectro vibracional pode ser utilizado para identificar o ambiente das ligações de hidrogênio, caracterizando as moléculas em DA, DAA, DDA, DDAA. No Capítulo 6 voltaremos a discutir sobre a importância da análise do espectro vibracional das moléculas de água.

Na próxima seção analisaremos via simulações de Monte Carlo como esses aglomerados de água se comportam a uma dada temperatura finita. Em especial, estamos interessados em observar as mudanças das estruturas locais de cada molécula de água no sistema.

5.2 Simulações *ab initio* Monte Carlo

Nessa seção mostraremos os resultados obtidos das simulações Monte Carlo *ab initio* para os aglomerados de água. Utilizamos tanto a aproximação de monômeros rígidos como também permitimos movimentos intramoleculares.

Nessas simulações 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 modificar alguns dos parâmetros computacionais relacionados ao cálculo de estrutura eletrônica (em relação aos utilizados na etapa de otimização de geometria), porém 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 $0,015 \text{ eV}$ e portanto superior a nossa tolerância.

Também diminuimos o critério de convergência da matriz densidade, que 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.

5.2.1 Dímero de água: protótipo da ligação de hidrogênio

Como primeira aplicação da metodologia estudamos o dímero de água [90], por esse ser o menor sistema em que os dois tipos de ligação (intra e intermoleculares) aparecem e ser um sistema protótipo para as ligações de hidrogênio. Além disso, vários fenômenos químicos na atmosfera ocorrem envolvendo o dímero de água [68]. Portanto, explorar as propriedades do dímero é um primeiro passo para o entendimento de sistemas aquosos maiores.

As simulações foram feitas 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 5.1-a e parâmetros estruturais dados na Tabela 5.2). Realizamos três simulações para o dímero: duas simulações AIMC considerando a geometria rígida ($d_{OH} = 0,98 \text{ \AA}$ e $d_{OH} = 1 \text{ \AA}$) e uma com a nossa metodologia de movimentos intramoleculares (denominada MCCG). A escolha das distâncias OH para as simulações rígidas teve as seguintes razões: i) alguns potenciais empíricos utilizam $d_{OH} = 1 \text{ \AA}$ e ii) $d_{OH} = 0,98 \text{ \AA}$ é o valor médio de todas as ligações OH do dímero (vide Tab. 5.2). Para o ângulo de ligação dos monômeros usamos o mesmo valor (105°) nos dois casos.

Também realizamos, a fim de comparação, uma simulação AIMD (Dinâmica Molecular *ab initio*) do tipo Born-Oppenheimer, a qual permite o movimento de todos os átomos. Essa simulação também foi realizada utilizando o código SIESTA com os mesmos parâmetros computacionais (tamanho da caixa, base, pseudopotenciais, etc.) das simulações AIMC. Consideramos o sistema num *ensemble* NVE. Realizamos a simulação por um período de 10 ps, utilizando 0,5 fs para o passo de integração numérica no algoritmo de Verlet.

Em cada uma das simulações MC foram realizados 200.000 passos para a fase de equilíbrio, que após análise do tempo de correlação foi verificado ser possível gerar

um número suficiente de configurações descorrelacionadas². No caso da simulação MCGG, fizemos testes nos quais as relaxações eram realizadas após 1, 5, 50 e 150 passos de MC. Concluimos que após 50 passos os resultados obtidos não diferiam significativamente do caso de um passo, porém apresentava uma redução considerável do tempo computacional e portanto foi o utilizado.

Na Figura 5.5 mostramos a distribuição da diferença de energia relativa ao mínimo global em função da distância OO e do ângulo da ligação de hidrogênio ($\angle OHO$), para os resultados obtidos da simulação com $d_{OH} = 0,98 \text{ \AA}$ e da MCGG.³ Observamos que a relaxação da geometria permite que as moléculas de água busquem por regiões de mais baixa energia no espaço de fase. Isso pode ser notado na Fig. 5.5 na qual há menos pontos (e mais esparsos) para valores de energia alta (pontos vermelhos) para o MCGG do que para a simulação rígida. Além disso, observamos que mesmo pequenas diferenças na superfície de energia potencial do caso rígido e do flexível resultam em mudanças da ordem de 20% no peso de Boltzmann ($e^{-\Delta E/kT}$), para $T = 150 \text{ K}$. Portanto, as configurações amostradas nas simulações AIMC rígidas não refletem uma amostragem correta do espaço de fase.

Figura 5.5: Distribuição da energia em função da distância OO e do ângulo da ligação de hidrogênio ($\angle OHO$) para o dímero de água. a) Simulação AIMC rígida ($d_{OH} = 0,98 \text{ \AA}$); b) simulação MCGG.

Para investigar como essas mudanças na amostragem afetam as propriedades

²Apresentamos no Apêndice B o procedimento para obter o tempo de correlação.

³A distribuição de energia obtida com $d_{OH} = 1 \text{ \AA}$ difere ainda mais da do MCGG, tendo mais pontos na região de alta energia. Assim, não vamos analisar esse caso mais detalhadamente.

estruturais analisamos as funções de distribuição dos comprimentos de ligação (BLD – *Bond Length Distribution*) do dímero, ilustradas na Figura 5.6. Notamos que os picos da simulação MCCG são mais estruturados do que os obtidos das simulações AIMC rígidas. No entanto, comparando com os resultados da simulação AIMD, vemos que as simulações MC (tanto a rígida quanto a MCCG) apresentam distribuições mais largas. Isso indica que mesmo as simulações rígidas são melhores do que as totalmente flexíveis (como a AIMD).

Figura 5.6: Função de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de (a) OO, (b) OH e (c) HH para o dímero de água. (d) Distribuição para as distâncias OH intramoleculares.

Também comparamos nossos resultados com os obtidos considerando todos os movimentos quanticamente (via PIMD - *path integral molecular dynamics*) e usando

um potencial de interação semi-empírico para as interações intramoleculares [91].⁴ Observamos que a extensão de r e os picos nas funções de distribuição da simulação PIMD apresentam maior concordância com os resultados MC do que com os da AIMD, sendo a melhor concordância no caso da simulação MCGG.

Na Figura 5.6 (d) mostramos a distribuição dos comprimentos de ligação OH intramoleculares. No caso MCGG podemos notar claramente dois picos, dependendo se a ligação OH participa ou não da ligação de hidrogênio (pico mais baixo e mais alto, respectivamente). Como no caso do dímero temos apenas uma ligação OH que participa da ligação de hidrogênio e três que não, o pico com valor maior de comprimento OH é três vezes menor. 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 5.6 (d) notamos que a distância d_{OH} referente à ligação de hidrogênio tende a diminuir em relação à configuração de mínimo, enquanto o pico maior relacionado às outras ligações intramoleculares mostra uma flutuação em torno da distância de equilíbrio. No caso do ângulo $\widehat{HOH}$ intramolecular observamos que ocorre um aumento do seu valor de mínimo e a dispersão é da ordem de dois graus. Portanto, essas mudanças indicam a importância de se incluir movimentos intramoleculares.

No caso da simulação AIMD não é possível distinguir os dois picos correspondentes aos comprimentos das ligações OH (Fig. 5.6) e a distribuição é bastante assimétrica. O mesmo acontece no caso PIMD (gráfico mostrado na Fig. 3 da referência [91]), no qual não observamos a distinção entre os picos, porém a distribuição é mais simétrica quando comparada com a da AIMD. Nesse caso, o alargamento dos picos pode ser uma consequência dos efeitos quânticos. Também pode ser que o potencial semi-empírico não descreva corretamente as interações intramoleculares.

Outra propriedade analisada durante a simulação foi o momento de dipolo do

⁴Essa análise foi feita comparando-se os gráficos presentes nessa referência [91] com os nossos.

sistema. Os valores médios são apresentados na Tabela 5.5 e as funções de distribuição do dipolo são mostrados na Figura 5.7. Nessa figura também ilustramos duas configurações de extremo: em (a) o sistema possui momento de dipolo muito baixo ($\sim 0,4$ D) e não apresenta uma ligação de hidrogênio bem definida (o ângulo OHO é da ordem de 100°); em (b) o momento de dipolo é bastante alto, da ordem de $4,0$ D e o sistema ainda apresenta ligação de hidrogênio.

Figura 5.7: Configurações características com (a) dipolo pequeno ($\sim 0,4$ D) e (b) dipolo alto ($\sim 4,0$ D). Funções de distribuição do momento de dipolo para as duas simulações AIMC rígidas (Figs. (c) e (d)), para a metodologia MCCG (e) e dinâmica molecular AIMD (f).

Observamos que as distribuições das simulações rígidas são mais homogêneas e os valores médios são menores quando comparados com os do MCCG e AIMD. Isso resulta do fato de que quando a geometria da molécula é fixada, o espaço de fase não

Tabela 5.5: Valor médio do dipolo (em Debye) obtidos nas simulações para o dímero de água e o valor experimental [69].

AIMC ($d_{OH} = 0,98 \text{ \AA}$)	AIMC ($d_{OH} = 1 \text{ \AA}$)	MCCG	AIMD	Exp.
$2,34 \pm 0,98$	$2,24 \pm 1,02$	$2,66 \pm 0,85$	$2,51 \pm 0,63$	2,60

é amostrado corretamente, uma vez que as regiões visitadas são distintas em relação a uma amostragem incluindo todos graus de liberdade.

Consequentemente, a diferença de energia (utilizada no MC) para configurações extremas é menor do que deveria ser e portanto essas configurações aparecem mais do que deveriam. Entretanto, no caso MCCG notamos que apesar das regiões extremas serem amostradas (em especial a com dipolo alto), a distribuição é mais centrada (com pico mais definido) em valores intermediários do dipolo, revelando que o sistema mantém mais a ligação de hidrogênio (isto é, com o ângulo da ligação de hidrogênio mais próximo de 180°). Isso resulta num valor médio mais próximo do resultado experimental (vide Tabela 5.5). Por outro lado, a distribuição da AIMD é bem mais estreita e as regiões de extremo não são nem amostradas.

Finalmente, analisamos a possibilidade de realizar a relaxação intramolecular *a posteriori*, isto é, após concluirmos uma simulação AIMC rígida (com $d_{OH} = 0,98 \text{ \AA}$) fazemos a otimização local de geometria num dado número de configurações estatisticamente independentes (no caso, selecionamos 20% das configurações geradas). Em seguida, calculamos as propriedades previamente discutidas e notamos que elas permanecem as mesmas do caso rígido. Portanto, realizar a relaxação depois da simulação não reflete as propriedades reais do sistema, uma vez que o espaço de fase não foi visitado corretamente utilizando os vínculos rígidos.

5.2.2 Pequenos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$

Recentemente R. Moro e colaboradores [79] utilizaram a técnica de deflexão por campo elétrico para estudar a polaridade de pequenos aglomerados de água em função do tamanho e da temperatura. Em particular, eles mostraram que para aglomerados a $T \approx 200$ K, o dipolo médio é aproximadamente 1,3 D nos casos de $n = 3$ a $n = 8$, e de 1,6 D para $n = 9$ a $n = 14$, o que sugere uma transição na população das estruturas dipolares em $n = 8 - 9$.

Como não existem resultados teóricos que demonstrem esse comportamento, resolvemos investigar via simulações *ab initio* a mudança no comportamento a distribuição dos momentos de dipolo para esses pequenos aglomerados, além de considerar os aspectos estruturais e vibracionais. Nessa seção mostraremos os resultados obtidos para os aglomerados de água $(\text{H}_2\text{O})_n$, com $n = 3, 4, 8, 9$ e 10. A escolha dos aglomerados foi baseada na transição do momento de dipolo, ou seja, estudamos sistemas pertencentes as duas faixas de dipolo.

Todas simulações AIMC (rígidas e MCCG) foram realizadas considerando os sistemas isolados e à temperatura constante de 200 K, sendo a geometria inicial a de mínimo de energia de cada um deles. Em cada uma das simulações MC foram realizados 200.000 passos, no mínimo, para a fase de equilíbrio. Após análise do “tempo” de correlação verificamos que esse número de passos gera um número suficiente de configurações descorrelacionadas.

Observamos que as energias provenientes das simulações MCCG são sempre mais baixas quando comparadas com as das simulações com monômeros rígidos, analogamente ao que foi visto para o caso do dímero. Isso indica que as simulações rígidas podem não fazer uma amostragem correta do espaço de fases, dada que a distribuição de energia é distinta.

Para investigar como esse comportamento afeta as propriedades estruturais anali-

samos as funções de distribuição dos comprimentos de ligação (BLD). Como ilustração, mostramos o gráfico para os comprimentos de ligações entre os átomos de oxigênio para os diferentes aglomerados considerando as duas metodologias: monômeros rígidos (na Figura 5.8) e MCCG (na Figura 5.9). No Apêndice B apresentamos os outros casos das distribuições, isto é, entre os átomos de hidrogênio e entre os de oxigênio-hidrogênio (Figuras B.1 a B.4).

Figura 5.8: Função de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio para os aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$ obtidos via simulações AIMC considerando os monômeros rígidos.

Podemos notar um comportamento muito similar para os dois tipos de simulação. Todos os aglomerados possuem um primeiro pico relacionado às flutuações das distâncias entre os átomos de oxigênio de primeiros vizinhos (e por essa razão o único presente no caso do trímero). Nesse primeiro pico notamos o comportamento já observado no caso das geometrias de mínimo, em que o trímero possui um valor um pouco maior para esse comprimento, sendo que no caso da simulação MCCG o pico está em $2,88\text{\AA}$ que corresponde ao valor experimental [70]. Além disso podemos observar que para os aglomerados maiores temos uma dispersão maior, devido às flutuações das

Figura 5.9: Função de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio para os aglomerados de água, $(H_2O)_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$ obtidos via simulações AIMC permitindo a relaxação intramolecular (simulações MCCG).

geometrias dos diferentes isômeros dos aglomerados.

O fato das distribuições dos comprimentos de ligação serem muito similares indica que o comportamento global para as estruturas é o mesmo obtido nas duas simulações (rígidas e MCCG). Entretanto, isso não demonstra que as estruturas locais das moléculas de água não estão sendo modificadas para as diferentes configurações. Essas pequenas mudanças podem influenciar outras propriedades além dos aspectos estruturais.

Na Figura 5.10 mostramos a distribuição dos comprimentos de ligação OH intramoleculares. Podemos notar a presença de no mínimo dois picos, dependendo se a ligação OH participa ou não da ligação de hidrogênio (pico mais baixo e mais alto, respectivamente). Para os aglomerados maiores temos um terceiro pico, correspondente aos comprimentos de ligações referentes às moléculas do tipo DAA. Nesse caso o pico intermediário corresponde às moléculas do tipo DDA. Essa diferenciação dos

comprimentos d_{OH} em função do tipo de ligação de hidrogênio que a molécula realiza será refletida nos modos vibracionais associados. Obviamente, essas características não podem ser observadas nas simulações que utilizam potenciais empíricos não-flexíveis.

Observa-se, de forma geral, que a dispersão para o comprimento da ligação OH intramolecular é, no mínimo, da mesma ordem de grandeza da diferença entre os comprimentos da ligação da molécula doadora e da receptora da ligação de hidrogênio. Além disso, notamos que a distância d_{OH} referente à ligação de hidrogênio tende a diminuir em relação à configuração obtida na otimização de geometria (vide Tabela 5.4) enquanto o pico maior relacionado às outras ligações intramoleculares mostra uma flutuação em torno da distância original. Outra característica notória é que a maior parte dos comprimentos das ligações OH possui valor menor do que 1,0 Å. Sendo assim, simulações realizadas com potenciais empíricos que utilizam esse valor para o comprimento da ligação podem não descrever de forma realística os aglomerados de água.

Figura 5.10: Função de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio (intramoleculares) para os aglomerados de água, $(H_2O)_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$.

Ilustramos na Figura 5.11 como as distâncias do comprimento da ligação OH intramolecular evoluem no decorrer da simulação. Escolhemos um dado monômero em particular do tetrâmero e construímos o gráfico d_{OH} com os dois comprimentos correspondentes em função do número de passos MC. A curva preta corresponde ao hidrogênio livre e a vermelha ao hidrogênio que participa como doador na ligação de hidrogênio. Notamos que nesse caso não há uma mudança entre os hidrogênios, isto é, um hidrogênio aceitador (curva preta) não passa a ser doador (curva vermelha) e vice-versa (e isso não ocorreu em nenhum dos monômeros do tetrâmero) e portanto não há um cruzamento das curvas. Nesse caso, observamos apenas flutuações das distâncias da conformação de mínimo, dado que essa configuração é energeticamente estável quando comparado com os outros isômeros do tetrâmero. Apesar do sistema não acessar outros mínimos, o comprimento da ligação OH intramolecular referente ao hidrogênio doador (curva vermelha) apresenta grandes flutuações devido às variações angulares da ligação de hidrogênio. Esse caso ilustra a importância de permitir que a estrutura local das moléculas de água se adaptem ao meio mesmo quando o sistema flutua apenas em torno de uma dada configuração.

Na Figura 5.12 ilustramos um gráfico semelhante ao da Fig. 5.11, agora considerando todos os comprimentos de ligações OH intramoleculares para o octâmero, $(H_2O)_8$. Podemos notar nesse caso três regiões de variações do comprimento da ligação: uma em torno de 0,975 Å correspondente aos hidrogênios receptores; uma segunda um pouco acima, entre 0,98 e 0,99 Å referente aos hidrogênios doadores de moléculas do tipo DDA, e uma terceira faixa com variações entre 1 Å correspondentes aos hidrogênios doadores das moléculas do tipo DAA.

As análises estruturais nos mostram que localmente há uma variação do comprimento das ligações OH. E esses comprimentos estão diretamente relacionados à maneira que as moléculas realizam (ou não) as ligações de hidrogênio. Analisaremos agora como esse comportamento pode afetar a distribuição do momento de dipolo

Figura 5.11: Variação do comprimento da ligação d_{OH} para um dado monômero em função dos passos MC, ilustrado para o caso do tetrâmero $(H_2O)_4$.

Figura 5.12: Variação do comprimento da ligação d_{OH} para cada uma das moléculas do octâmero em função dos passos MC.

desses sistemas.

5.2.3 Momento de dipolo

O momento de dipolo de uma molécula de água presente na água líquida ou mesmo no gelo é maior do que o valor encontrado para uma molécula isolada. Esse aumento resulta do efeito de polarização causado pela presença de outras moléculas de água. No entanto, experimentalmente não se pode obter exatamente esse valor no caso da água líquida. Uma estimativa desse valor obtida de experimentos de raio-x fornece $\mu = 2,9 \pm 0,6$ D, o que representa um aumento de mais de 50% em relação ao valor do dipolo de uma molécula isolada [92].

O estudo do momento de dipolo dos aglomerados pequenos de água pode fornecer informações de como ocorre esse aumento à medida que se aumenta o sistema. Além disso, como essa grandeza está diretamente relacionada à polarização do sistema, o uso de potenciais empíricos não-polarizáveis pode não fornecer bons resultados particularmente para os aglomerados de água. Por exemplo, no modelo de água denominado SPC [93] o momento de dipolo é ajustado para um valor de 2,27 D e no modelo [80] TIP3P para 2,35 D, que são valores muito superiores ao da molécula isolada. Esses valores foram otimizados considerando o caso da água líquida e como consequência não são apropriados para a descrição correta dos efeitos de polarização de outros sistemas, como para os aglomerados, situações com solutos diversos, etc. Portanto, cálculos *ab initio* são ferramentas fundamentais na compreensão do momento de dipolo de aglomerados de água.

Obtivemos o momento de dipolo no decorrer das simulações AIMC, que representa uma amostragem do espaço de fase e não utiliza potenciais empíricos. Apresentamos os valores médios obtidos para cada uma das simulações (rígida e MCCG) na Tabela 5.6 e as funções de distribuição do dipolo são mostradas na Figura 5.13.

Podemos notar na Tabela 5.6 que os valores médios do momento de dipolo obtidos nas simulações podem ser muito distintos em relação ao valor da estrutura de

Tabela 5.6: Valor médio do dipolo (em Debye) obtidos nas simulações AIMC (monômeros rígidos e MCCG) para os aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$. Os erros correspondem aos desvio padrão. Também apresentamos os valores experimentais e os obtidos para a configuração de mínimo de energia (min.).

$n =$	2	3	4	8	9	10
MCCG	$2,66 \pm 0,85$	$1,45 \pm 0,56$	$1,35 \pm 0,66$	$1,05 \pm 0,46$	$2,00 \pm 0,76$	$2,57 \pm 0,59$
Rígido	$2,24 \pm 1,02$	$1,58 \pm 0,59$	$1,64 \pm 0,75$	$1,10 \pm 0,49$	$2,02 \pm 0,60$	$1,89 \pm 0,68$
Expt. [79]	2,60	1,3	1,3	1,3	1,6	1,6
Min.	2,38	1,27	0,00	0,00	1,78	2,67

mínimo, em particular para o caso do tetrâmero e octâmero. Esses valores obtidos refletem médias no tempo e sobre todas as configurações acessíveis a uma dada temperatura (no caso 200 K) e portanto podem ser comparados com os que se obtém experimentalmente. No entanto, vale ressaltar que os valores experimentais do dipolo total obtidos por R. Moro e colaboradores [79] são valores aproximados, relacionados com a polarizabilidade efetiva dos sistemas e considerando que a projeção média do dipolo na direção do campo elétrico é proporcional à magnitude do campo. Mais detalhes sobre o experimento podem ser obtidos no artigo original [79].

Em acordo com as expectativas experimentais, observamos que há uma transição dos valores dos dipolos entre o sistema com oito moléculas de água em relação aos maiores. Essa transição pode ser observada tanto nas simulações considerando os monômeros rígidos quanto permitindo os movimentos intramoleculares (MCCG). Em particular, notamos que para os sistemas menores, com até quatro moléculas de água, a concordância com os dados experimentais é melhor no caso MCCG.

Já para os sistemas maiores ($n = 8, 9, 10$) observamos uma maior discrepância em relação ao valor experimental. Para o octâmero e o eneâmero temos valores praticamente iguais com as duas simulações. No caso do decâmero, a simulação rígida

forneceu resultados melhores. Entretanto, pode-se notar na Figura 5.13 que as distribuições são muito distintas nas duas simulações, sendo inclusive a diferença mais acentuada no caso do decâmero. Essas distribuições refletem a diferença na amostragem do espaço de fase, que não é realizado corretamente ao se impor o vínculo de monômeros rígidos. Como no caso do decâmero o número de isômeros possíveis é maior, essa questão da amostragem pode ser mais relevante.

Apesar de termos obtido um número suficiente de configurações estatisticamente independentes, no caso dos sistemas maiores (em particular o decâmero) pode ser que o número de passos MC não tenha sido suficiente para fazer uma amostragem satisfatória do espaço de fase. Um indicativo para isso é que a média obtida para o $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ é muito próxima do valor de equilíbrio. Além disso, experimentalmente existe uma dificuldade em determinar a temperatura e pode ser que isso tenha uma influência maior para os aglomerados maiores. Novos experimentos e análises que envolvam outros aspectos das estruturas locais das moléculas de água ainda são necessários para uma maior compreensão dos momentos de dipolo desses sistemas.

Figura 5.13: Funções de distribuição do momento de dipolo para os aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$: a) $n = 2$, b) $n = 3$, c) $n = 4$, d) $n = 8$, e) $n = 9$ e f) $n = 10$ obtidas nas simulações AIMC (monômeros rígidos e MCCG). As linhas pontilhadas indicam o valor médio do dipolo em cada um dos casos.

Efeito da temperatura - $(\text{H}_2\text{O})_3$

No trabalho de R. Moro *et. al* sobre o dipolo de aglomerados eles observam uma mudança na polarizabilidade em função da temperatura [79]. Eles inferem que o dipolo médio se mantém o mesmo para temperaturas até 120 K, indicando que os sistemas exploram todo o espaço de configurações relevantes nas duas temperaturas (120 e 200 K). Entretanto, eles sugerem que no caso do trímero isso pode não acontecer, com a justificativa que esse sistema possui menos isômeros e sofrem menos colisões com os átomos de hélio (utilizados para resfriar o feixe na expansão supersônica).

Considerando esses aspectos, resolvemos investigar no caso do trímero o efeito da diminuição da temperatura no momento de dipolo. Realizamos uma simulação AIMC permitindo os movimentos intramoleculares (MCCG) considerando o sistema a uma temperatura de 120 K. Todos os outros parâmetros computacionais foram os mesmos utilizados nas simulações anteriores (a $T = 200$ K).

Na Figura 5.14 mostramos a variação do comprimento de ligação OH intramolecular para o trímero nas duas temperaturas consideradas. No Apêndice B apresentamos as funções de distribuição entre os átomos de oxigênio, entre oxigênio e hidrogênio e entre os de hidrogênio. Nessas Figuras (B.5 a B.7) notamos diferenças entre as duas temperaturas, o que sugere que para a temperatura mais baixa o sistema não acessa todo o espaço de fase do trímero de água, ao contrário do que o trabalho experimental sugere.

Em relação aos comprimentos de ligações OH intramoleculares observamos na Fig. 5.14 que os relacionados aos hidrogênios receptores (primeiro pico centrado em torno de 0,975 Å) não se alteram com a diminuição da temperatura. Porém, para os hidrogênios doadores nota-se que a extensão é menor para $T = 120$ K quando comparado com a temperatura mais alta. Novamente, isso pode caracterizar que nem todos os isômeros do trímero são acessíveis a essa temperatura.

Figura 5.14: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio (intramoleculares) para o trímero, obtidas via simulação MCG com $T = 120$ e 200 K.

Com o intuito de investigar como essas mudanças estruturais se refletem na distribuição do momento de dipolo do sistema, mostramos na Figura 5.15 a distribuição dessa grandeza para as duas temperaturas consideradas. O valor médio do dipolo obtido em cada uma das simulações foi: $\bar{\mu} = 1,20 \pm 0,38$ para $T = 120$ K e $\bar{\mu} = 1,45 \pm 0,56$ para $T = 200$ K.

É interessante observar que o valor experimental ($\sim 1,3$ D) está justamente entre os valores obtidos para $T = 120$ e 200 K, indicando que um peso estatístico maior para as configurações de mais baixa energia tendem a diminuir o dipolo. Ao impor o vínculo de monômeros rígidos a energia é maior quando comparada com a situação em que permitimos as relaxações intramoleculares e portanto os dipolos obtidos com a aproximação de monômeros rígidos tendem a ser maiores do que os do MCG. Provavelmente, uma simulação a $T = 120$ K com os monômeros rígidos não forneceria uma distribuição correta dos dipolos.

Figura 5.15: Funções de distribuição do momento de dipolo, obtidas via simulação MCGG com $T = 120$ e 200 K. As linhas pontilhadas indicam os valores médios: $\bar{\mu} = 1,20 \pm 0,38$ para $T = 120$ K e $\bar{\mu} = 1,45 \pm 0,56$ para $T = 200$ K.

Experimentalmente é difícil definir a temperatura no caso de sistemas pequenos. No caso das simulações esse problema não ocorre e a temperatura entra diretamente como um parâmetro no termo da exponencial de Boltzmann ($e^{-\Delta E/kT}$). Como vimos, existe uma diferença no valor médio e nas distribuições do dipolo para as diferentes temperaturas, o que pode indicar que o experimento não teve um controle preciso da temperatura dos aglomerados e que por isso obteve o mesmo valor médio de dipolo nas duas temperaturas.

5.2.4 Efeitos da correção de van der Waals

Uma das limitações dos atuais funcionais de energia de troca e correlação é a não descrição correta dos termos de dispersão, dada a natureza (semi)local dos potenciais. Isso pode afetar a qualidade dos resultados de sistemas que tenham interações do tipo van der Waals (vdW), como no caso da água. Diversos métodos já foram propostos

para incluir o termo de dispersão na DFT e utilizados no estudo de água (líquida) [94] e aglomerados de água [95].

Em relação a esses últimos sistemas, uma questão importante é se a inclusão de correção de vdW altera a ordem energética dos isômeros. Particularmente, no caso do hexâmero essa contribuição pode alterar a previsão da configuração de mais baixa energia [96]. Nessa seção analisaremos a influência da correção de vdW nos aglomerados de água estudados. Utilizaremos a implementação de vdw no programa SIESTA feita pelo nosso grupo de pesquisa [97], baseada no método proposto por I-C. Lin e colaboradores [94] (essa correção é conhecida como DCACP).⁵

A Tabela 5.7 apresenta os dados estruturais dos mínimos dos aglomerados de água utilizando o funcional de troca e correlação BLYP incluindo a correção de vdw. Essas são as mesmas estruturas apresentadas na Figura 5.1. Os erros correspondem aos desvios padrão dos comprimentos e ângulos das diferentes ligações.

Comparando esses dados com os apresentados anteriormente (Tabelas 5.2 e 5.4) podemos notar que não há uma mudança significativa das estruturas de mínimos nem do momento de dipolo para os aglomerados considerados. De maneira geral, pode-se observar apenas que há uma pequena diminuição do comprimento das ligações entre os átomos de oxigênio e um aumento do ângulo da ligação de hidrogênio. Nossos resultados para a distância entre os átomos de oxigênio estão em acordo com os obtidos por Silvestrelli [95] para os aglomerados menores (dímero, trímero e tetrâmero). Nesse trabalho ele também observa uma diminuição de d_{OO} ao incluir a correção de vdW.

Entretanto, apesar de não alterar a conformação de mínimo, sabemos que a inclusão do termo de vdW diminui a energia do sistema e portanto pode mudar a amostragem do espaço de fase do sistema. Para investigar como esse efeito pode alterar as propriedades estruturais e de dipolo realizamos uma simulação de AIMC considerando

⁵Mais informações sobre a implementação podem ser obtidas na tese de doutorado de Matheus P. Lima [98].

Tabela 5.7: Propriedades dos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3, 4, 8, 9$ e 10, obtidas via DFT com o funcional GGA BLYP mais a correção de van der Waals (DCACP). Entre parênteses apresentamos os valores obtidos com BLYP sem vdW (dados da Tab. 5.4). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}(o)$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}(o)$	d_{OO} (Å)	μ (D)
$n = 2$	0,984	0,975	168,6	2,92	2,19
	(0,984)	(0,975)	(171,3)	(2,93)	(2,38)
$n = 3$	0,992	0,975	152 ± 1	$2,796 \pm 0,003$	1,28
	(0,992)	(0,975)	(152 ± 1)	(2,81)	(1,27)
$n = 4$	1,005	0,972	$170,1 \pm 0,1$	2,692	0,00
	(1,000)	(0,975)	(169,1)	(2,77)	(0,00)
$n = 8$	$1,00 \pm 0,01$	0,975	163 ± 4	$2,78 \pm 0,08$	0,00
	($1,00 \pm 0,01$)	(0,975)	(163 ± 4)	($2,82 \pm 0,09$)	(0,00)
$n = 9$	$1,00 \pm 0,01$	0,975	167 ± 5	$2,77 \pm 0,08$	1,74
	($1,00 \pm 0,01$)	(0,975)	(167 ± 5)	($2,81 \pm 0,09$)	(1,78)
$n = 10$	$1,00 \pm 0,01$	0,975	167 ± 4	$2,78 \pm 0,09$	2,71
	($1,00 \pm 0,01$)	(0,975)	(167 ± 4)	($2,8 \pm 0,1$)	(2,67)

esse termo. Escolhemos o caso do trímero para observar as possíveis mudanças e simulamos tanto considerando a aproximação de monômeros rígidos quanto incluindo os movimentos intramoleculares (MCCG). As simulações foram realizadas considerando os mesmos parâmetros computacionais do SIESTA e com a temperatura igual a 200 K.

Na Figura 5.16 mostramos a função de distribuição dos comprimentos das liga-

ções entre os átomos de oxigênio para as simulações com o trímero, incluindo os casos com a correção de vdW. As outras funções de distribuição (entre átomos de hidrogênio e a entre oxigênio e hidrogênio) são apresentadas no Apêndice B (Figuras B.8 e B.9).

Figura 5.16: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio para o trímero, obtidas via simulações AIMC utilizando o funcional BLYP (com e sem correção de vdW), nas metodologias de monômeros rígidos e MCCG.

Pode-se notar na Fig. 5.16 um comportamento diferente para as simulações que incluem o termo de vdW em relação as que não incluem. Tanto considerando os monômeros como corpos rígidos quanto na aproximação MCCG observamos um aumento do pico da distribuição entre os átomos de oxigênio e uma diminuição na extensão dessa grandeza. Nas outras distribuições (BLD_{OH} e BLD_{HH}) temos o mesmo efeito, as simulações que incluem o termo de vdW são mais semelhantes entre si e diferentes das que não incluem. No entanto, as diferenças são menores em relação a BLD_{OO} .

Ao incluir o termo de vdW a distribuição dos comprimentos das ligações OH intramoleculares também é alterada, conforme podemos observar na Figura 5.17. Apesar

da extensão da BLD ser a mesma nos dois casos, a média das distâncias relacionadas aos hidrogênios doadores (segundo pico) é maior no caso com a correção de vdW.

Figura 5.17: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio (intramoleculares) para o trímero, obtidas via simulação MCGG com funcional GGA BLYP, com e sem a correção de vdW.

Analogamente ao que já foi observado durante esse Capítulo essas mudanças estruturais trazem consequências na distribuição do momento de dipolo do sistema. A Figura 5.18 ilustra as distribuições do dipolo obtidas com as simulações AIMC com os monômeros rígidos e com o MCGG, ambas com o termo de vdW. Obtivemos como valor médio do dipolo os seguintes valores $\bar{\mu} = 1,71 \pm 0,38$ para o caso rígido e $\bar{\mu} = 1,44 \pm 0,37$ para MCGG.

Observamos que nos dois casos, as simulações não acessaram regiões com o dipolo alto ($\sim 3 - 4$ D), tal como ocorreu nas simulações utilizando o funcional BLYP sem correção de vdW. No entanto, apesar do valor médio do dipolo nas duas simulações do tipo MCGG (com e sem vdW) serem praticamente os mesmos (1,44 e 1,45 D, respectivamente) as distribuições são bem distintas. Entretanto, ao considerar os monômeros rígidos o valor médio obtido é muito superior aos obtidos nas outras simu-

Figura 5.18: Funções de distribuição do momento de dipolo, obtidas via simulações com o funcional BLYP com a correção de vdW no caso MCGG e com os monômeros rígidos. As linhas pontilhadas indicam os valores médios: $\bar{\mu} = 1,71 \pm 0,38$ para o caso rígido e $\bar{\mu} = 1,44 \pm 0,37$ para MCGG.

lações. Nesse caso obtivemos $\bar{\mu} = 1,71 \pm 0,38$, sendo o valor experimental 1,3 D. [79] Uma possível causa para isso é uma amostragem incorreta do espaço de fase, uma vez que ao incluir o termo de vdW os comprimentos das ligações OH devem se ajustar e ao impor o vínculo dos monômeros rígidos isso não ocorre. Portanto, mesmo melhorando a aproximação do funcional de energia de troca e correlação considerar os monômeros como corpos rígidos pode não ser uma boa aproximação.

Capítulo 6

Espectro vibracional

No Capítulo 5 mostramos que o espectro vibracional das moléculas de água é bastante sensível à coordenação, isto é, de como realizam ou não as ligações de hidrogênio. Essa característica pode ser observada, por exemplo, comparando o comprimento da ligação OH de uma molécula de água em fase gasosa ($0,957 \text{ \AA}$, Ref. [83]) com a no gelo ($\sim 0,988 \text{ \AA}$, Ref. [74, 99]). Esse efeito também é observado em outros sistemas que contêm ligações de hidrogênio [100]. O trabalho pioneiro de Dyke e colaboradores [69] possibilitou a compreensão detalhada da estrutura do dímero. Desde então, diversos trabalhos teóricos e experimentais foram realizados com o intuito de explorar e compreender o espectro vibracional de sistemas aquosos [101, 102].

Experimentalmente, as técnicas de espectroscopia de microondas e infravermelho são frequentemente utilizadas para investigar a estrutura dos aglomerados de água. Entretanto, uma das grandes dificuldades experimentais é isolar completamente o aglomerado de interesse. Além disso, o espectro costuma ser dependente da escolha do detetor usado (espectrômetro de massa ou bolômetro). Portanto, apesar dos experimentos fornecerem assinaturas características dos sistemas, para uma compreensão mais detalhada do comportamento do sistema são necessários cálculos teóricos que auxiliem na interpretação dos dados experimentais.

No entanto, existe uma grande dificuldade em se obter o espectro teoricamente.

No caso dos potenciais empíricos isto está relacionado ao fato de que a maioria dos modelos utilizados na descrição da interação entre as moléculas de água as consideram como corpos rígidos. E, portanto, não permitem o estudo dos modos vibracionais associados aos movimentos intramoleculares, como no caso do estiramento da ligação OH. Em relação às simulações de DM *ab initio*, os movimentos intramoleculares podem não ser descritos corretamente classicamente e portanto o espectro obtido pode não refletir a realidade.

Como já foi mencionado nos capítulos anteriores, a metodologia proposta nessa tese para simulações de água posiciona os hidrogênios no mínimo local da SEP associada sem adicionar energia. Dessa forma, podemos obter os modos vibracionais relacionados aos movimentos dos hidrogênios. Esse aspecto é uma grande vantagem do MC proposto em relação às simulações que consideram as moléculas como corpos rígidos.

Particularmente no caso da água, os modos vibracionais relacionados ao estiramento das ligações OH possuem as maiores frequências e portanto energias mais altas, e se encontram numa região do espectro bem distinta dos modos vibracionais intermoleculares (que possuem frequências mais baixas). Isso permite uma identificação experimental direta desses modos e focaremos nosso estudo nessa parte do espectro. Nas próximas seções apresentaremos os resultados das frequências obtidas nas simulações AIMC MCGG para os aglomerados de água e para a água líquida.

6.1 Frequências de estiramento da ligação OH para os aglomerados de água

Como já mencionado, os modos vibracionais referentes ao estiramento do comprimento de ligação OH possuem valores distintos quando a ligação OH participa de uma ligação de hidrogênio ou não. Ao formar uma ligação de hidrogênio, o forte aco-

plamento entre as vibrações das ligações OH da molécula de água deixa de ocorrer e observa-se uma diminuição da frequência (desvio para o vermelho – *redshift*), relacionada a um aumento no comprimento da ligação [102]. Portanto, o espectro relacionado ao estiramento da ligação OH é bastante sensível à coordenação da ligação de hidrogênio e à geometria da ligação. O espectro depende fortemente do número de doadores das moléculas, sendo menos sensível (porém não desprezível) ao número de receptores.

Cada molécula de água no aglomerado apresenta uma frequência de estiramento da ligação OH que está diretamente correlacionada a como essa molécula participa (ou não) das ligações de hidrogênio. Na Figura 6.1 apresentamos novamente os modos vibracionais obtidos para as estruturas de mínimo dos aglomerados de água estudados, focando na região de altas frequências do espectro.

Figura 6.1: Altas frequências vibracionais para as geometrias de mínimo de cada um dos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$. As linhas vermelhas tracejadas indicam os modos vibracionais obtidos para a molécula de água isolada.

No caso das geometrias de mínimo é possível observar que para os hidrogênios livres (que não participam da ligação de hidrogênio) os modos vibracionais possuem valores intermediários entre a frequência de estiramento simétrica (3663 cm^{-1}) e assimétrica (3782 cm^{-1}) do monômero de água. Já para os hidrogênios doadores da ligação de hidrogênio há um desvio para o vermelho (diminuição das frequências) em relação aos modos do monômero. Com o aumento do sistema, podemos observar uma outra divisão entre os modos dos hidrogênios doadores refletindo a maneira como ele participa da ligação de hidrogênio (moléculas do tipo DAA e DDA).

À medida em que o sistema evolui¹ as frequências dos modos vibracionais associados aos movimentos intramoleculares flutuam devido às possíveis mudanças nas interações com as moléculas vizinhas. Uma análise das frequências a partir de configurações geradas nas simulações AIMC pode fornecer indícios de como as moléculas se orientam.

Porém, o cálculo das frequências ainda demanda um enorme tempo computacional, o que torna inviável o cálculo para todas configurações geradas. Sendo assim, selecionamos cem configurações estatisticamente descorrelacionadas e calculamos todas as frequências de estiramento OH para cada um dos aglomerados. Na Figura 6.2 mostramos as distribuições dessas frequências para cada um dos aglomerados. Na Figura também são indicados os valores médios das frequências de estiramento obtidos para as configurações de equilíbrio.

Para o dímero as linhas (da menor para a maior frequência) correspondem ao valor no caso do hidrogênio doador, seguido do hidrogênio livre porém da molécula que participa da ligação de hidrogênio e a última refere-se aos hidrogênios livres da molécula receptora. No caso do trímero e do tetrâmero temos apenas duas linhas: a de menor frequência referente aos hidrogênios doadores e a outra correspondente

¹No caso do Monte Carlo não podemos falar numa evolução temporal, mas sim numa evolução no sentido de mudanças de configurações.

aos hidrogênios livres. No caso dos aglomerados maiores as linhas representam os hidrogênios doadores das moléculas do tipo DAA (linha de mais baixa frequência), os hidrogênios doadores das moléculas do tipo DDA (linha com valor intermediário) e a última linha referente aos hidrogênios livres.

Na Figura 6.3 apresentamos a distribuição de frequências obtida para os aglomerados em relação ao valor médio da frequência do monômero de água.

De modo geral, para todos os aglomerados, temos um pico mais estreito, em torno de 3600 cm^{-1} , referente às frequências das ligações OH em que o hidrogênio está livre. Esse pico tem um deslocamento para o vermelho (isto é, redução da frequência) em relação aos valores obtidos para os mínimos de energia. Esse deslocamento pode ser visualizado mais claramente na Fig. 6.3. A largura desse pico não é muito extensa, indicando que no caso dos hidrogênios livres não há uma grande variação dos comprimentos da ligação OH e conseqüentemente das frequências. Entretanto, o deslocamento em relação ao modo da geometria de equilíbrio do monômero demonstra que manter o comprimento da ligação fixo não descreverá corretamente o sistema e a interação desses hidrogênios com o ambiente em que eles se encontram.

Para os aglomerados menores ($n = 2, 3, 4$) pode-se notar mais um pico, referente às frequências dos hidrogênios doadores. Novamente, esses picos têm um desvio para o vermelho em relação aos valores de equilíbrio. Como pode-se notar na Fig. 6.3 esse deslocamento aumenta com o tamanho do sistema. Essa outra região do espectro possui uma largura maior, representando a variação dos comprimentos de ligação OH.

No caso do dímero, o espectro obtido está em acordo com os resultados experimentais apresentados por K. Ohno *et al.* [75], que observaram frequências no intervalo de $3548 - 3734\text{ cm}^{-1}$ nos experimentos utilizando matrizes de gases inertes e na região de $3597 - 3745\text{ cm}^{-1}$ para a fase gasosa. Nas simulações observamos um pequeno desvio para o vermelho desses resultados quando comparados com os experimentais. No entanto, os experimentos são realizados a baixa temperatura ($\sim 12\text{ K}$), ao contrário

Figura 6.2: Distribuição das frequências de estiramento da ligação OH obtida via simulação MCCG para os aglomerados de água $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2, 3, 4, 8, 9, 10$). As linhas tracejadas indicam os valores médios das frequências da configuração de mínimo.

de nossas simulações realizadas a $T = 200$ K. Além disso, fatores como a anarmonicidade e a aproximação do funcional de energia de troca e correlação podem interferir nos resultados. O mesmo comportamento de diminuição da frequência em relação aos dados experimentais de K. Ohno *et al.* [75] também ocorre no caso do trímero, para o

Figura 6.3: Distribuição das frequências de estiramento da ligação OH em relação ao valor da frequência média da molécula de água (3723 cm^{-1}) obtida via simulação MCCG para os aglomerados de água $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2, 3, 4, 8, 9, 10$).

qual os dados (tanto de matrizes quanto de fase gasosa) fornecem valores na região de $3688\text{-}3726 \text{ cm}^{-1}$ para os OH livres e $3502\text{-}3545 \text{ cm}^{-1}$ no caso dos OH que participam da ligação de hidrogênio.

No caso do tetrâmero, os valores experimentais são da ordem de $3393\text{-}3416 \text{ cm}^{-1}$

para os hidrogênios ligados e 3714 cm^{-1} para os livres [75,102]. No espectro obtido via simulação AIMC notamos um desvio para o vermelho dessas frequências em relação aos valores experimentais. Outra característica que pode ser observada no caso do tetrâmero é que existe uma região do espectro (em torno de 3500 cm^{-1}) em que não há ocorrência de frequências. Essa característica está diretamente relacionada ao fato dos comprimentos de ligação OH intramoleculares não apresentarem valores intermediários, tal como mostrado na Fig. 5.11, caracterizando uma estrutura bastante estável para esse sistema.

Conforme o número de moléculas aumenta pode-se observar na Fig. 6.3 que o deslocamento para o vermelho das frequências em relação ao valor do monômero aumenta. Além disso, a região correspondente aos hidrogênios doadores passa a ter dois picos. O primeiro, com frequências ~ 3000 a 3300 cm^{-1} , está relacionado aos hidrogênios doadores provenientes de moléculas do tipo DAA. Nesse caso há uma tendência de desvio para o azul, isto é, aumento da frequência em relação aos valores das geometrias de equilíbrio. Essas frequências estão associadas aos maiores comprimentos da ligação OH.

O segundo pico, com frequências ~ 3300 a 3500 cm^{-1} , refere-se aos hidrogênios doadores das moléculas do tipo DDA. Como já citado, essas moléculas possuem comprimentos de ligações OH com valores intermediários entre o caso livre e os das moléculas DAA. Assim, as frequências correspondentes também se situam numa faixa intermediária do espectro. Para o octâmero e o decâmero observamos uma tendência de desvio para o vermelho em relação ao valor de mínimo de energia. Já para o eneâmero as frequências se distribuem em torno do valor de equilíbrio.

Analogamente aos aglomerados menores, o último pico ($\sim 3600\text{ cm}^{-1}$) corresponde aos hidrogênios livres. Esses três picos estão em acordo qualitativo com os obtidos experimentalmente [103] para os aglomerados com oito, nove e dez moléculas de água. Para U. Buck e colaboradores [103] esses aglomerados são caracterizados por

bandas de espectro em 3100, 3500 e 3550 cm^{-1} .

De modo geral, podemos observar que o espectro dos aglomerados de água é extremamente sensível à coordenação das moléculas. Para todos os sistemas observamos um desvio para o vermelho em relação às frequências de estiramento OH de uma molécula de água isolada. Notamos algumas discrepâncias em relação aos experimentos e possíveis causas para isso são o efeito da temperatura, a qualidade do funcional BLYP, efeitos anarmônicos.

6.1.1 Efeito da correção de van der Waals e da temperatura

No Capítulo 5 (seção 5.2.4) mostramos a influência do termo de correção de van der Waals no funcional de energia de troca e correlação BLYP. Notamos que no caso das configurações de mínimo, a estrutura não se altera significativamente ao fazer essa correção. No entanto, o valor médio do momento de dipolo obtido nas simulações AIMC para o trímero de água é modificado, principalmente no caso da aproximação de moléculas rígidas. Agora investigaremos o comportamento dos modos vibracionais ao incluir o termo de van der Waals.

Na Figura 6.4 ilustramos os modos vibracionais do trímero de água obtidos para as configurações de mínimo utilizando o funcional BLYP e o BLYP com a correção de van der Waals. Conforme esperado, a mudança das frequências é muito pequena, dado que a mudança na geometria também é pequena.

Realizamos um procedimento análogo ao descrito na seção anterior para os aglomerados de água e calculamos as frequências de estiramento da ligação OH para as configurações geradas na simulação AIMC MCGG utilizando o BLYP com vdW. Na Figura 6.5 apresentamos a distribuição dessas frequências para o trímero de água com os dois funcionais considerados.

Observamos que os dois gráficos na Fig. 6.5 apresentam o comportamento espe-

Figura 6.4: Modos vibracionais obtidos para a configuração de mínimo do trímero de água utilizando o funcional BLYP e o BLYP com correção de vdW.

Figura 6.5: Distribuição das frequências de estiramento da ligação OH obtida via simulação MCG para o trímero de água, $(\text{H}_2\text{O})_3$, com os funcionais BLYP e BLYP com vdW. As linhas tracejadas indicam os valores médios das frequências da configuração de mínimo correspondente.

rado: um pico na região de 3600 cm^{-1} correspondente aos hidrogênios livres e outro com frequências mais baixas relacionado aos hidrogênios doadores das ligações de hidrogênio. Entretanto, é possível observar uma distribuição distinta no caso dos hidrogênios doadores para os dois funcionais. No caso do funcional BLYP com vdW há um deslocamento maior para o vermelho em relação ao valor da estrutura de equilíbrio; ao contrário, para o funcional BLYP há um desvio para o azul. Essas tendências estão em acordo com a distribuição dos comprimentos de ligação OH intramoleculares mostrados na Fig. 5.17, na qual temos comprimentos maiores no caso do funcional BLYP com vdW, o que resulta em frequências menores.

Por fim, analisamos o efeito da temperatura no espectro vibracional do trímero. A partir das configurações de equilíbrio da simulação AIMC MCGG a $T = 120\text{ K}$ (detalhes no Cap. 5) selecionamos cem estruturas para os cálculos de frequências. Na Figura 6.6 apresentamos a distribuição dessas frequências para o trímero de água para as duas temperaturas consideradas.

Pode-se observar nessa figura que o comportamento para os hidrogênios livres praticamente não se modifica ao diminuir a temperatura. No entanto, para os hidrogênios doadores notamos uma distribuição maior para as frequências mais baixas. Esse comportamento está em acordo com a distribuição dos comprimentos de ligação OH intramoleculares apresentados na Fig. 5.14.

Novamente podemos notar a importância de permitir que as distâncias intramoleculares se adaptem ao ambiente, que possui comportamento distinto em função da temperatura e do funcional de troca e correlação utilizados.

6.2 Energia de ponto zero

Uma questão que pode ser relevante no estudo de aglomerados de água é a influência da energia de ponto zero (EPZ) das configurações de equilíbrio. Sabe-se,

Figura 6.6: Distribuição das frequências de estiramento da ligação OH obtidas via simulação MCG para o trímico de água, $(\text{H}_2\text{O})_3$, a $T = 120$ K e 200 K. As linhas tracejadas indicam os valores médios das frequências da configuração de mínimo.

por exemplo, que ao incluir esse termo para as energias dos isômeros do hexâmico, $(\text{H}_2\text{O})_6$, a ordem de estabilidade deles é alterada [104]. No entanto, o procedimento que se deve utilizar para incluir a EPZ nas simulações ainda é uma questão em aberto na literatura.

A EPZ pode ser obtida da seguinte maneira:

$$EPZ = \frac{hc}{2} \sum_{i=1}^{9n-6} freq_i, \quad (6.1)$$

na qual $freq_i$ são as frequências (em cm^{-1}) dos modos normais do sistema. No caso dos aglomerados de água as frequências mais altas correspondem aos estiramentos da ligação OH e portanto a EPZ associada a elas já fornece uma boa estimativa da EPZ total.

Como apresentamos, a nossa metodologia MCG permite o cálculo dessas frequências com as configurações geradas nas simulações AIMC. A partir dela podemos somar

as frequências obtidas para cada configuração e obter a EPZ correspondente. Na Figura 6.7 apresentamos esses valores em função das configurações MC.²

Figura 6.7: Energias de ponto zero (EPZ) associadas aos modos de estiramento para as configurações selecionadas dos aglomerados de água.

Observamos na Fig. 6.7, tal como esperado, a EPZ aumenta com o tamanho do sistema. Para o maior sistema (decâmero) a variação da EPZ é de 0,2 eV, um valor grande quando comparado com kT ($\sim 0,02$ eV). Podemos somar esses valores com as energias totais obtidas via DFT e observar o novo comportamento para a distribuição da energia. Apresentamos essas distribuições na Figura 6.8. Essas distribuições foram obtidas considerando apenas cem configurações para cada sistema. No entanto, já é possível observar que há uma mudança ao incluir o termo de EPZ associado aos modos de estiramento das ligações OH.

No caso desses aglomerados estudados, ao somar a EPZ total (isto é, considerando todas as frequências e não apenas as mais altas) não altera a ordem energética entre os possíveis isômeros. No entanto, poderíamos questionar se a inclusão da EPZ

²Por problemas técnicos, no caso do octâmero não foi possível obter a EPZ para todas configurações.

Figura 6.8: Distribuições de energia em torno do valor médio para as configurações selecionadas dos aglomerados de água $(\text{H}_2\text{O})_n$. As curvas pretas correspondem aos cálculos DFT sem incluir o termo de EPZ e as vermelhas possuem esse termo.

altera a amostragem do espaço de fases realizada no MC. Para responder essa questão poderíamos obter as frequências no decorrer da simulação, calcular a EPZ e somar à energia total da configuração para então realizar o teste de comparação via algoritmo de Metropolis.

Atualmente, esse processo ainda demanda um grande tempo computacional e poderia ser inviável para diversos sistemas. No entanto, o cálculo das frequências poderia ser paralelizado, aumentando a eficiência computacional, o que tornaria factível esses cálculos. De qualquer maneira, a metodologia apresentada demonstra que é possível realizar cálculos de EPZ em simulações AIMC. Esse método pode fornecer resultados

promissores em sistemas nos quais a EPZ muda a ordem energética das configurações dos isômeros, como por exemplo no caso do hexâmero de água, $(\text{H}_2\text{O})_6$.

Capítulo 7

Água líquida

A água é um dos líquidos mais importantes encontrados na natureza e uma das suas características marcantes é a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. A descrição correta dessas ligações é essencial para a compreensão de diversos fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nesse sistema. Entretanto, apesar dos diversos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, realizados sobre a água, várias questões relacionadas a esse sistema ainda permanecem em aberto. Por exemplo, em 2004, o trabalho de Wernet *et al.* [105] contestou o modelo padrão de estrutura tetraédrica da água líquida e desde então vários trabalhos foram motivados por essa questão.

Em princípio, uma caracterização acurada da estrutura molecular da água líquida pode ser obtida por meio de experimentos de espalhamento. Os trabalhos de espalhamento de raio-X de Narten e Levy [106], o de espalhamento por nêutrons de Soper e Phillips [107] e de Soper, Bruni e Ricci [108] são frequentemente considerados como referência para as funções de distribuição radial do líquido em condições de temperatura e pressão ambiente.

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 [109, 110]. 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 [105]. Porém, a interpretação desses resultados ainda é controversa e novas simulações e experimentos ainda são necessários para esclarecer esse ponto. No entanto, há uma tendência na comunidade em considerar que os dois modelos são aceitáveis e que a água deve realizar entre duas e quatro ligações de hidrogênio.

Em relação às simulações computacionais, houve um grande avanço nas últimas décadas no estudo da água nas suas diferentes fases. A complexidade dos potenciais utilizados aumentou do simples modelo de interação de pares até descrições completamente quânticas [81]. Além disso, nos últimos dez anos houve um grande avanço nas simulações de primeiros princípios para a água utilizando a técnica de Dinâmica Molecular (AIMD) em conjunto com DFT [77, 85, 111]. Essas simulações, envolvendo estudos estruturais, dinâmicos e de propriedades químicas e eletrônicas do sistema, forneceram informações importantes sobre as propriedades desse sistema. No entanto, apesar dos avanços, trabalhos recentes [60, 112] questionaram alguns desses resultados, argumentando que as simulações não tinham sido longas o suficiente para a obtenção de médias convergidas e também que certos aspectos do modelo computacional (por exemplo, a massa fictícia na Lagrangeana do método de Car-Parrinello – CPMD) poderiam influenciar na análise dos resultados.

Alguns desses problemas não são encontrados nas simulações ditas clássicas e assim, os resultados obtidos com os potenciais empíricos para a água pura podem ter 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 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.

Portanto, 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. 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.

Baseado na comparação das funções de distribuição radial (RDF) com os resultados experimentais, observou-se que a DFT prevê, de maneira geral, uma água líquida superestruturada em condições ambiente e com a densidade $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$. [112] Sendo assim, há um interesse em saber como é o diagrama de fases previsto pela DFT. Recentemente, S. Yoo *et al.* [113] reportaram resultados para o limite inferior da temperatura de fusão (T_f) da água considerando os funcionais PBE e BLYP, utilizando uma dinâmica molecular de Born-Oppenheimer. Eles obtiveram $T_f = 417 \pm 3 \text{ K}$ para o PBE e $T_f = 411 \pm 4 \text{ K}$ para o BLYP, indicando que as simulações realizadas a $T = 300 \text{ K}$ não correspondem à água na fase líquida. Esses resultados abrem novas perspectivas em relação às simulações de água e novos estudos ainda devem ser feitos.

Outro fator que pode influenciar nos resultados das simulações computacionais de água é a aproximação de corpos rígidos, comumente utilizada no caso dos potenciais empíricos. Trabalhos do grupo de G. Galli mostraram que no caso de simulações *ab initio* realizadas a condições ambientes de temperatura e pressão, os resultados são melhores considerando as moléculas rígidas em relação aos resultados obtidos com simulações totalmente flexíveis [60]. Como já mencionamos, há problemas físicos ao considerar

os movimentos dos hidrogênios classicamente e portanto restringir esses movimentos pode ser melhor. No entanto, impor esse vínculo às moléculas de água restringe a descrição realística do sistema e ao mudar as condições de temperatura/pressão (ou quando a água interage com outros átomos) essa aproximação torna-se inapropriada.

Observamos, assim, que as questões relacionadas ao estudo da água líquida ainda permanecem em aberto e novas simulações computacionais são ferramentas essenciais na compreensão das propriedades desse sistema. Dessa maneira, resolvemos investigar a água utilizando simulações Monte Carlo *ab initio*. Além de considerar o caso usual em que as moléculas são tratadas como corpos rígidos, analisaremos a importância de incluir as relaxações intramoleculares. Para tanto, utilizaremos a metodologia MCCG previamente apresentada, na qual os hidrogênios são posicionados no mínimo da SEP local, sem adicionar energia indevida ao sistema. Apresentaremos nas próximas seções nossos resultados para tais simulações, que abrem novas perspectivas no estudo da água.

7.1 Simulações *ab initio* Monte Carlo

As simulações *ab initio* Monte Carlo (AIMC) para a água líquida foram realizadas de forma análoga ao procedimento descrito no caso dos aglomerados de água (Cap. 5). Isto é, utilizamos o código SIESTA para o cálculo da energia total (via DFT) em cada um dos passos MC. Utilizamos pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins [36] para a descrição dos elétrons de caroço e para os de valência utilizamos uma base do tipo DZP (a mesma dos aglomerados pequenos, detalhada no Cap. 5).

O critério de convergência da matriz densidade considerado foi de 5×10^{-4} e o espaçamento da malha do espaço real é definido por uma energia de 200 *Ry*. Utilizamos uma supercélula cúbica com condições periódicas de contorno e volume que reproduz a densidade experimental da água em condições ambientes, isto é, $L = 9,86 \text{ \AA}$ com 32

moléculas de água¹. Apesar do sistema ser relativamente pequeno, estudos mostram que esse é o menor tamanho que deve-se considerar em simulações *ab initio* de água [112].

Em relação ao funcional de troca e correlação da DFT utilizamos a aproximação GGA BLYP. A escolha do funcional foi baseada em estudos anteriores [85, 114, 115] que apontaram uma certa vantagem para esse funcional quando comparado com o não-empírico PBE.

Para estudar a questão do efeito da temperatura nas simulações da água líquida com DFT, realizamos simulações com duas temperaturas diferentes: 300 K (temperatura ambiente) e 440 K (temperatura superior ao ponto de fusão estimado [113] para o funcional BLYP). Além disso, consideramos o efeito de permitir a otimização intramolecular das moléculas de água utilizando a nossa metodologia MCCG e comparamos com o uso da aproximação de corpos rígidos. Dessa maneira temos quatro simulações AIMC: MCCG a $T = 300$ K, rígido ($d_{OH} = 1$ Å) a $T = 300$ K, MCCG a $T = 440$ K e rígido ($d_{OH} = 1$ Å) a $T = 440$ K.

Além das simulações AIMC também realizamos duas de Dinâmica Molecular *ab initio* Born-Oppenheimer com o código SIESTA e com o mesmo número de moléculas. Essas simulações foram realizadas considerando o sistema em um *ensemble* com energia constante (NVE). Utilizamos um passo de 0,5 fs para a integração do algoritmo de Verlet (utilizado no cálculo das posições e velocidades da DM). Os outros parâmetros computacionais (base, pseudopotencial, energia de corte para a malha, etc.) foram os mesmos dos utilizados nas simulações AIMC.

Até o momento, realizamos 150.000 passos, em média, para cada uma das simulações AIMC no período de equilíbrio (isto é, após a termalização). No entanto, analisando o tempo de correlação observamos que com esse número de passos as con-

¹Para que essas simulações fossem viáveis computacionalmente tivemos que paralelizar o código do Monte Carlo. Isso foi feito através do MPI (*Message Passing Information*).

figurações geradas ainda são correlacionadas estatisticamente, o que significa que a amostragem do espaço de fase ainda não foi suficiente. Sendo assim, as simulações continuam sendo realizadas e os resultados apresentados neste Capítulo tem como objetivo maior apontar tendências no comportamento nas simulações de água líquida utilizando diferentes metodologias (monômeros rígidos e com a inclusão de movimentos intramoleculares). No caso da AIMD as simulações foram realizadas, até o momento, por um tempo de 6-7 ps (após a termalização), o que não é um tempo suficiente no caso do água e prosseguimos com as simulações². Porém já podemos ver algumas tendências com esses resultados e os mostraremos a seguir.

7.1.1 Funções de distribuição radial entre pares

Com os dados obtidos até o momento calculamos as funções de distribuição radial (RDF) entre os possíveis pares de átomos: oxigênio-oxigênio, oxigênio-hidrogênio e hidrogênio-hidrogênio. As figuras 7.1 e 7.2 ilustram as funções entre os átomos de oxigênio para as duas temperaturas consideradas 300 e 440 K, respectivamente. Nessas figuras também incluímos os resultados da AIMD e experimentais [116] (obtidos a $T = 300$ K). As outras funções são apresentadas no Apêndice C.

Podemos observar no gráfico 7.1 que as simulações preveem a água líquida mais estruturada em relação aos dados experimentais, isto é, os picos apresentam uma altura maior e são mais bem definidos (em particular o segundo pico). O aumento da temperatura, ilustrado na Fig. 7.2, diminui a altura do primeiro pico, porém o primeiro vale (que determina a região das ligações de hidrogênio) é deslocado em relação ao experimental. No caso das outras funções de distribuição radial (Figs. C.1 a C.4) também podemos notar um comportamento análogo ao do $g_{OO}(r)$. Isto é, com o aumento da temperatura os picos diminuem.

²Vale ressaltar que as simulações estão sendo realizadas com o código paralelizado, no entanto, devido às limitações computacionais poucos processadores são utilizados o que as tornam mais demoradas.

Figura 7.1: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio para água líquida a $T = 300$ K obtidas com as simulações AIMC (rígido e MCGG), AIMD e resultados experimentais.

Figura 7.2: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio para água líquida a $T = 440$ K obtidas com as simulações AIMC (rígido e MCGG), AIMD e resultados experimentais.

Esses comportamentos podem ser um indício de que simulações a $T = 300$ K realmente não representam o comportamento da água líquida a essa dada temperatura. Provavelmente efeitos quânticos sejam importantes, além da questão da aproximação do funcional de energia de troca e correlação (o qual não possui correção de van der Waals). Atualmente estamos investigando o comportamento para uma temperatura intermediária ($T = 350$ K) entre os dois casos apresentados para observar se há uma concordância maior com o experimento.

7.1.2 Número de ligações de hidrogênio

Tal como foi apresentado na introdução deste Capítulo, a estrutura da água líquida continua a ser um assunto de grande debate na literatura. Utilizando dados do espectro de absorção de raio-X, Wernet e colaboradores [105] sugeriram que cada molécula de água no líquida estaria num ambiente de ligação de hidrogênio distorcido e assimétrico, na qual cada uma participaria como simples doadora e simples aceitadora nas ligação de hidrogênio.

Atualmente considera-se que o ajuste para dados de raio-X e de espalhamento de nêutrons em conjunto aponta para o fato de que a estrutura tetraédrica não é conclusiva e que diferentes estruturas são possíveis. Analisar apenas o comportamento das funções de distribuição radial não é suficiente para caracterizar a estrutura local da água. O primeiro pico da $g_{OO}(r)$ fornece uma característica média sobre todas as configurações do sistema e portanto não é muito sensível para os detalhes dos arranjos das ligações de hidrogênio.

A partir dessas ideias contamos o número de ligações de hidrogênio que as moléculas realizam em média nas simulações realizadas. Para determinar esse número consideramos critérios geométricos: a distância entre os átomos de oxigênio deve ser menor do que um raio de corte (definido pelo primeiro vale da $g_{OO}(r)$) e o ângulo formado pelos vetores r_{OH} e r_{OO} (da ligação de hidrogênio) deve ser menor do que

30°.

Para as simulações AIMC e AIMD com $T = 300$ K obtivemos valores acima de 3 para o número de ligações de hidrogênio médio, sendo igual a 3,1 para AIMC MCGG e 3,4 para AIMC rígido e 3,3 para AIMD. Ao aumentar a temperatura, obtivemos 3,8 para AIMC MCGG, enquanto para as outras simulações o valor diminuiu para 3,0 e 2,52 para AIMC rígido e AIMD, respectivamente.

Apesar desses valores ainda serem preliminares, podemos observar que para a temperatura mais baixa há uma tendência do MCGG fornecer estruturas menos estruturadas em relação as outras simulações. Entretanto isso não ocorreu com o aumento da temperatura, podendo ser uma questão ainda de uma amostragem pequena. Outra possibilidade é que talvez com o fato de permitir relaxações intramoleculares as moléculas se adaptem mais ao ambiente e as temperaturas simuladas sejam mesmo as temperaturas reais. De qualquer maneira, é possível observar que estabelecer uma estrutura tetraédrica parece não ser definitivo.

7.1.3 Distâncias OH intramoleculares

No Capítulo 5 mostramos como os comprimentos das ligações OH intramoleculares variam conforme o tipo de ligação de hidrogênio que realizam (ou não realizam) e portanto são modificados no decorrer das simulações. No caso do líquido, as moléculas de água possuem uma estrutura diferente do caso dos aglomerados, pois de forma geral todas podem fazer ligações de hidrogênio. Sendo assim, ocorrem deformações dos comprimentos de ligação OH em relação aos comprimentos do monômero isolado, conforme analisaremos a seguir.

A Figura 7.3 ilustra as funções de distribuição dos comprimentos de ligação OH intramoleculares obtidas com as simulações AIMC e AIMD para as duas temperaturas consideradas ($T = 300$ e 440 K).

Figura 7.3: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação OH intramoleculares obtidas com as simulações AIMC e AIMD ($T = 300$ e 440 K).

Para as simulações AIMC obtivemos como valor médio do comprimento da ligação OH intramolecular $0,989$ Å e $0,985$ Å, para $T = 300$ e 440 K, respectivamente. Já nos casos AIMD obtivemos para essa grandeza $0,992$ Å e $0,990$ Å, para $T = 300$ e 440 K, respectivamente. Todos os valores indicam que as moléculas de água estão, em média, em conformações nas quais os dois hidrogênios estão realizando ligações de hidrogênio, tal como esperado para a água líquida e de acordo com os valores que obtivemos para o número de ligações de hidrogênio.

No entanto, ao observar a Figura 7.3 nota-se que a distribuição dos comprimentos no caso AIMD é muito extensa. Isso reflete o fato de que ao permitir a flexibilidade de todos os átomos igualmente, há uma “injeção” de energia muito grande nos graus de liberdade que deveriam ser tratados quanticamente. Se considerarmos a ligação OH como um oscilador harmônico, a distribuição dos comprimentos está indicando que o sistema permanece muito tempo nos pontos de retorno (extremidades). No entanto, sabemos que a probabilidade deveria ser maior no valor médio, tal como obtemos para

a aproximação MCGG.

Apresentamos neste Capítulo dados sobre simulações de água líquida realizadas tanto com AIMC (rígido e MCGG) quanto com AIMD. Estas simulações trazem novas perspectivas para o estudo desse sistema. Utilizando a metodologia MCGG podemos obter os modos vibracionais relacionados ao estiramento da ligação OH e relacionar isso com os experimentos (essa análise será apresentada no Capítulo 6). Atualmente estamos investigando um procedimento para obter o momento de dipolo de cada molécula de água individualmente para poder observar a influência das relaxações intramoleculares nessa grandeza.

7.2 Frequências de estiramento da ligação OH para a água líquida

Vimos neste Capítulo que algumas questões ainda permanecem em aberto na literatura a respeito do comportamento da água líquida. Uma delas está relacionada a estrutura local no meio líquido. Tradicionalmente, considera-se que a água possui uma estrutura quasi-tetraédrica, entretanto esse modelo tem sido questionado nos últimos anos [105]. Experimentos e simulações computacionais que consideram o espectro vibracional da água são ferramentas essenciais para a compreensão detalhada da estrutura da água.

Como já apresentado anteriormente no Capítulo 6, as frequências dependem diretamente se o hidrogênio participa ou não da ligação de hidrogênio. Além disso, o espectro relacionado a esse dado hidrogênio também depende de como a molécula está orientada em relação as outras moléculas vizinhas, isto é, se ela é do tipo DA, DDA, DAA, DDAA; do número de ligações de hidrogênio que ela realiza e da deformação angular da molécula. Portanto, o estudo do espectro relacionado aos estiramentos das ligações OH pode ser utilizado para o entendimento das ligações de hidrogênio.

Sendo assim, investigamos esses modos vibracionais para as simulações AIMC realizadas. Dentre as configurações do período de equilíbrio, selecionamos cem estatisticamente decorrelacionadas e calculamos todas as frequências de estiramento da ligação OH para cada uma das moléculas de água. Na Figura 7.4 mostramos as distribuições dessas frequências para as duas temperaturas estudadas.

Figura 7.4: Distribuições das frequências de estiramento da ligação OH obtidas via simulação MCGG da água líquida para $T = 300$ e 440 K.

Podemos observar que essas distribuições possuem a mesma extensão de frequências ($\sim 3000 - 3700$ cm⁻¹) obtidas experimentalmente por espectroscopia no infravermelho [117, 118]. No entanto, o comportamento é bastante distinto em função da temperatura. Para $T = 300$ K temos uma distribuição mais homogênea em torno de

um valor médio de 3362 cm^{-1} . Já para $T = 440\text{ K}$ o valor médio obtido foi de 3427 cm^{-1} .

Segundo Q. Sun [119], a região em torno de 3400 cm^{-1} estaria relacionada as moléculas do tipo DA, o que sugere que no nosso caso com temperatura mais alta as moléculas estejam se orientando preferencialmente dessa maneira. Entretanto, para uma melhor análise das estruturas locais das moléculas de água seria necessário decompor o espectro de acordo com o tipo de ligação de molécula. Outro fator que ainda limita as conclusões dessa análise é o fato de termos calculado as frequências para poucas configurações.

Apesar das atuais limitações da análise do espectro vibracional da água, a metodologia AIMC MCGG empregada se mostra bastante promissora para a compreensão da estrutura local da água.

Capítulo 8

Conclusões e perspectivas

Nesta tese apresentamos como as simulações computacionais *ab initio* podem ser utilizadas para o estudo de diversas propriedades e sistemas. Essas simulações dispensam o uso de potenciais empíricos para a descrição das interações atômicas e consequentemente possuem maior transferabilidade e predictabilidade. Com o desenvolvimento dos computadores e a paralelização dos códigos, simulações antes proibitivas tornaram-se factíveis. Entretanto, apesar dos avanços obtidos nessa área, ainda existem diversas questões a serem respondidas para melhorar a qualidade das simulações e torna-se necessário compreender as limitações das atuais aproximações e propor outras novas.

Em relação aos cálculos de estrutura eletrônica do estado fundamental, o principal método utilizado atualmente é a DFT. No entanto, sabe-se que a qualidade dos resultados obtidos com essa teoria depende diretamente da qualidade do funcional de energia de troca e correlação escolhido. Considerando que ainda existem diversas situações nas quais a DFT é falha, o desenvolvimento de novos funcionais é de extrema importância. No Capítulo 3 apresentamos o desenvolvimento de novos funcionais baseados na expressão conhecida do GGA PBE. Eles foram obtidos modificando a origem física na obtenção dos parâmetros que aparecem na expressão do funcional. Com isso geramos uma família de funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$, sendo o PBE original [24] e o PBE-

sol [32] casos particulares dessa. Vale ressaltar que os novos funcionais continuam sendo não-empíricos, dado que os parâmetros são obtidos a partir de vínculos físicos conhecidos.

Testamos os novos funcionais para átomos, moléculas e sólidos e obtivemos que de modo geral, a qualidade deles não é universal, isto é, não possuem o mesmo nível de acurácia para as diferentes classes de sistemas. No caso dos sólidos, apesar de toda a popularidade do PBE original, obtivemos que ele não fornece os melhores resultados; sendo os funcionais PBEsol e o novo $\text{PBE}(G_c, G_x, LO)$ os melhores para esses sistemas. Entretanto, ao modificar os parâmetros do PBE, sem mudar a forma da expressão, não melhora os resultados para moléculas e átomos. Assim, os funcionais do tipo PBE não descrevem bem moléculas e sólidos simultaneamente.

O funcional GGA PBE também é utilizado como ingrediente na construção de funcionais mais complexos, como no caso do metaGGA TPSS. Investigamos o comportamento de novos funcionais metaGGA TPSS obtidos a partir dos novos funcionais PBE. Analogamente ao caso GGA, surge uma família de funcionais metaGGA $\text{TPSS}(\beta, \mu, \lambda)$. Esses funcionais foram testados para os sólidos e os melhores resultados são obtidos com o $\text{TPSS}(G_c, G_x, LO)$, seguido do $\text{TPSSsol} = \text{TPSS}(J_s, G_x, LO)$; sendo que o TPSS original fornece os piores resultados dentre todas aproximações. No entanto, os cálculos obtidos com esses funcionais não são autoconsistentes (eles são obtidos após um cálculo GGA) e são feitos com pseudopotenciais GGA (dada a impossibilidade de realizar autoconsistência). Portanto, os valores absolutos dos resultados devem ser considerados com certa cautela, porém as análises indicam que as mudanças dos parâmetros também beneficiam esses funcionais.

À medida em que os funcionais tornam-se mais complexos surge a necessidade de implementações computacionais mais eficientes desses. Nesta tese propomos um procedimento de autoconsistência escalada globalmente que possibilita obter o potencial de troca e correlação de funcionais mais complexos de forma simples e eficientemente.

ente, particularmente os dependentes dos orbitais. Além disso, esse método possui a vantagem de permitir obter os autovalores Kohn-Sham, ao contrário dos métodos pós-autoconsistentes.

Essas novas aproximações para a DFT foram utilizadas inicialmente para cálculos do estado fundamental. No entanto, existe um grande interesse de combinar esses cálculos acurados com técnicas de simulação que permitem uma amostragem do espaço de fase, como a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo. Dessa maneira, implementamos um código de MC no qual as energias totais das configurações são obtidas com a DFT, que permite o estudo de sistemas a temperatura finita (diferente de zero) com simulações *ab initio* (AIMC).

Um problema dessas simulações AIMC é que o movimento dos núcleos é tratado classicamente e existem situações nas quais isso pode não ser uma boa aproximação, como por exemplo para os movimentos que possuem uma alta frequência vibracional associada. A solução ideal seria considerar todos os graus de liberdade quanticamente. Entretanto esse procedimento ainda é inviável computacionalmente para a maioria dos sistemas. Uma alternativa para contornar esse problema é a metodologia proposta nesta tese. Nela, separamos os movimentos de baixa frequência (movimentos intermoleculares) dos de alta frequência (movimentos intramoleculares), combinando o AIMC com corpos rígidos com otimizações intramoleculares, a qual denominamos MCCG. Dessa maneira, os comprimentos e ângulos de ligações são posicionados no mínimo da SEP local, sem contanto adicionar energia a esses graus de liberdade.

Como aplicação dessa metodologia estudamos sistemas que contém moléculas de água: aglomerados pequenos e água líquida. Esses sistemas são ideais para o estudo de novas metodologias, dado que diversas questões (físicas e computacionais) os envolvendo ainda estão em aberto na literatura. Além disso, mesmo no caso mais simples do dímero de água já se pode observar uma grande diferença entre os modos vibracionais relacionados aos movimentos intermoleculares e aos dos intramoleculares.

Portanto realizamos simulações *ab initio* para os aglomerados pequenos de água (com até dez moléculas) e água líquida, considerando as moléculas rígidas e com a metodologia MCCG. Observamos que de modo geral as funções de distribuições dos comprimentos de ligação entre os pares de átomos (oxigênio-oxigênio, hidrogênio-oxigênio e hidrogênio-hidrogênio) obtidas com as duas metodologias não diferem muito. Entretanto, os comprimentos de ligação intramoleculares possuem uma variação considerável, sendo no mínimo da mesma ordem da diferença entre os comprimentos de ligação dos hidrogênios doadores e receptores das ligações de hidrogênio. Notamos que essas mudanças estruturais ainda que pequenas são suficientes para alterar outras propriedades, como por exemplo a distribuição dos momentos de dipolo. Além disso, essa metodologia possibilita que outras grandezas que sejam mais sensíveis à mudanças locais (como certas transições eletrônicas) possam ser estudadas e comparadas com experimentos.

Uma vantagem da metodologia MCCG em relação às simulações com corpos rígidos é a possibilidade de obter os modos vibracionais de estiramento das ligações OH intramoleculares. Essa grandeza pode ser comparada diretamente com resultados experimentais e podem auxiliar na caracterização das estruturas locais das moléculas de água presentes nos sistemas. Além disso, mostramos que pode-se utilizar essas frequências para o cálculo de energia de ponto zero (EPZ), possibilitando estudos de sistemas em que essa contribuição seja importante, como no caso do hexâmero de água. Atualmente, estamos investigando um procedimento eficiente para incluir a ZPE no decorrer da simulação e portanto obter uma amostragem do espaço de fase já considerando esse termo.

Apresentamos nesta tese novas aproximações e metodologias com resultados promissores para o estudo de sistemas que contenham água. As mudanças dos graus de liberdade intramoleculares provavelmente terá impacto maior no caso de sistemas em que as moléculas de água interagem com outras espécies, por exemplo com íons. Além

disso, a simulação AIMC MCCG poderá ser bastante útil no caso de sistemas nos quais os potenciais empíricos não fornecem bons resultados ou para os quais eles ainda não foram desenvolvidos. Por exemplo, esse é o caso do estudo considerando altas temperaturas/pressões e sistemas em que a água se encontra confinada.

Apesar de não ter sido explorado neste trabalho, por não ser o foco principal, outra vantagem das simulações *ab initio* é que elas permitem explorar as propriedades eletrônicas do sistema. Uma das ideias de trabalhos futuros é analisar como as mudanças locais de geometrias alteram a densidade eletrônica.

Por fim, o fato de ser possível determinar as frequências com a metodologia MCCG traz a possibilidade de observar mais detalhadamente o comportamento hidrofóbico/hidrofílico dos sistemas, diferenciando as moléculas via análise vibracional. Essa é uma área bastante promissora tanto em relação aos cálculos teóricos quanto experimentais.

Apêndice A

Material suplementar do Capítulo 3

A.1 Resultados para novas aproximações do tipo GGA PBE

A.1.1 Funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda = \lambda_{LO})$

As Tabelas a seguir mostram os dados obtidos com os novos funcionais do tipo GGA da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \text{LO})$ para átomos, moléculas e sólidos. No caso dos átomos são listados as energias totais e o primeiro potencial de ionização (obtido pelo mais alto autovalor).

Tabela A.1: Energia total para os átomos, $Z = 3$ a $Z = 28$ (Ry), obtidas com os funcionais PBE(β, μ, LO).

PBE	(G_c, J_r, LO)	(J_s, G_x, LO)	(J_s, J_r, LO)	(G_c, G_x, LO)	(J_r, G_x, LO)	Ref. ^[120]
Li	-14,9027	-14,7740	-14,8234	-14,7456	-14,7899	-14,95612
Be	-29,2599	-29,0646	-29,1378	-29,0267	-29,0856	-29,33472
B	-49,1912	-48,9244	-49,0231	-48,8750	-48,9516	-49,30782
C	-75,4964	-75,1539	-75,2796	-75,0914	-75,1878	-75,69
N	-108,8420	-108,4199	-108,5740	-108,3433	-108,4612	-109,1784
O	-149,8904	-149,3853	-149,5688	-149,2938	-149,4342	-150,1346
F	-199,3014	-198,7099	-198,9240	-198,6030	-198,7667	-199,468
Ne	-257,7329	-257,0515	-257,2972	-256,9287	-257,1163	-257,8752
Na	-324,3292	-323,5507	-323,8295	-323,4162	-323,6222	-324,5092
Mg	-399,9103	-399,0347	-399,3469	-398,8862	-399,1136	-400,106
Al	-484,4500	-483,4773	-483,8224	-483,3161	-483,5627	-484,692
Si	-578,4055	-577,3347	-577,7130	-577,1608	-577,4267	-578,718
P	-682,0940	-680,9235	-681,3355	-680,7368	-681,0221	-682,518
S	-795,8297	-794,5581	-795,0041	-794,3584	-794,6632	-796,22
Cl	-919,9252	-918,5508	-919,0315	-918,3381	-918,6626	-920,296
Ar	-1054,6923	-1053,2133	-1053,7291	-1052,9876	-1053,3318	-1055,08
K	-1199,4098	-1197,8207	-1198,3734	-1197,5827	-1197,9462	-1199,512
Ca	-1354,6977	-1353,0019	-1353,5906	-1352,7494	-1353,1347	-1353,816
Sc	-1520,7694	-1518,9686	-1519,5929	-1518,7001	-1519,1093	-1517,966
Ti	-1698,1630	-1696,2568	-1696,9170	-1695,9725	-1696,4055	-1691,944
V	-1887,1644	-1885,1525	-1885,8486	-1884,8524	-1885,3091	-1875,74
Cr	-2088,0526	-2085,9344	-2086,6667	-2085,6184	-2086,0990	-2069,348
Mn	-2301,1034	-2298,8785	-2299,6470	-2298,5464	-2299,0511	-2272,76
Fe	-2526,8645	-2524,5320	-2525,3364	-2524,1875	-2524,7111	-2485,97
Co	-2764,7889	-2762,3485	-2763,1902	-2761,9842	-2762,5375	-2708,978
Ni	-3015,9693	-3013,4203	-3014,2989	-3013,0396	-3013,6175	-2941,778

Tabela A.2: Primeiro potencial de ionização para os átomos, $Z = 3$ a $Z = 28$ (Ry), obtidos com os funcionais PBE(β, μ, LO).

PBE	(G_c, J_r, LO)	(J_s, G_x, LO)	(J_s, J_r, LO)	(G_c, G_x, LO)	(J_r, G_x, LO)	Ref. ^[121]
Li	-0,211	-0,207	-0,210	-0,203	-0,210	-0,396
Be	-0,412	-0,407	-0,410	-0,402	-0,410	-0,685
B	-0,265	-0,261	-0,265	-0,254	-0,265	-0,610
C	-0,389	-0,385	-0,388	-0,377	-0,389	-0,828
N	-0,521	-0,518	-0,521	-0,509	-0,522	-1,068
O	-0,664	-0,660	-0,664	-0,651	-0,665	-1,001
F	-0,817	-0,813	-0,817	-0,803	-0,818	-1,280
Ne	-0,981	-0,976	-0,980	-0,966	-0,981	-1,585
Na	-0,201	-0,199	-0,201	-0,193	-0,201	-0,378
Mg	-0,345	-0,343	-0,346	-0,338	-0,346	-0,562
Al	-0,200	-0,198	-0,200	-0,193	-0,201	-0,440
Si	-0,301	-0,299	-0,301	-0,293	-0,302	-0,599
P	-0,406	-0,404	-0,406	-0,397	-0,406	-0,771
S	-0,516	-0,514	-0,516	-0,507	-0,517	-0,761
Cl	-0,633	-0,630	-0,633	-0,623	-0,634	-0,953
Ar	-0,756	-0,753	-0,756	-0,746	-0,757	-1,158
K	-0,170	-0,169	-0,171	-0,162	-0,172	-0,319
Ca	-0,276	-0,276	-0,277	-0,270	-0,278	-0,449
Sc	-0,248	-0,249	-0,250	-0,241	-0,252	-0,481
Ti	-0,325	-0,326	-0,327	-0,318	-0,329	-0,501
V	-0,393	-0,394	-0,396	-0,386	-0,398	-0,495
Cr	-0,456	-0,458	-0,459	-0,449	-0,461	-0,498
Mn	-0,515	-0,517	-0,519	-0,508	-0,521	-0,547
Fe	-0,402	-0,403	-0,406	-0,393	-0,408	-0,578
Co	-0,625	-0,627	-0,629	-0,618	-0,631	-0,578
Ni	-0,677	-0,679	-0,681	-0,670	-0,684	-0,562

Tabela A.3: Energias de atomização (primeira linha) e distâncias interatômicas (segunda linha) para as 14 moléculas obtidas com os funcionais PBE(β, μ, LO).

PBE	(G_c, J_r, LO)	(J_s, G_x, LO)	(J_s, J_r, LO)	(G_c, G_x, LO)	(J_r, G_x, LO)	Exp.
Li ₂	-0.785	-0.847	-0.846	-0.789	-0.874	-1.04
	2.735	2.764	2.750	2.781	2.754	2.67
LiF	-6.268	-6.453	-6.412	-6.708	-6.481	-6.03
	1.529	1.519	1.519	1.446	1.513	1.564
LiH	-2.49	-2.52	-2.55	-2.40	-2.59	-2.52
	1.564	1.582	1.575	1.581	1.578	1.595
SiH ₄	-13.57	-14.02	-13.97	-13.73	-14.14	-13.98
	1.495	1.496	1.495	1.500	1.494	1.473
NaCl	-4.01	-4.24	-4.21	-4.07	-4.30	-4.26
	2.416	2.352	2.360	2.406	2.334	2.36
OH	-4.62	-4.64	-4.79	-4.58	-4.67	-4.64
	0.987	0.988	0.988	0.988	0.988	0.971
H ₂ O	-9.79	-10.35	-10.21	-10.22	-10.40	-10.06
	0.974	0.975	0.975	0.975	0.975	0.957
H ₂	-4.52	-4.61	-4.62	-4.49	-4.67	-4.73
	0.752	0.762	0.759	0.763	0.761	0.741
O ₂	-5.74	-6.41	-6.19	-6.43	-6.39	-5.25
	1.224	1.218	1.220	1.216	1.219	1.207
NH ₃	-12.67	-13.22	-13.10	-13.02	-13.30	-12.88
	1.024	1.027	1.026	1.027	1.026	1.012
C ₆ H ₆	-60.65	-63.22	-62.46	-62.93	-63.27	-59.31
	1.094	1.097	1.096	1.099	1.097	1.0758
	1.400	1.397	1.398	1.397	1.397	1.3864
CH ₄	-18.09	-18.69	-18.56	-18.46	-18.78	-18.16
	1.099	1.101	1.100	1.103	1.101	1.086
N ₂	-9.88	-10.31	-10.19	-10.22	-10.33	-9.93
	1.106	1.104	1.105	1.105	1.104	1.098
F ₂	-2.03	-2.88	-2.82	-2.84	-2.89	-1.69
	1.428	1.414	1.419	1.412	1.416	1.417

Tabela A.4: Resultados obtidos para os sólidos com os funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, LO)$. Para cada sólido estão listados a constante de rede em Å (primeira linha), módulo volumétrico em GPa (segunda linha) e energia de coesão em eV (terceira linha).

PBE	(G_c, J_r, LO)	(J_s, G_x, LO)	(J_s, J_r, LO)	(G_c, G_x, LO)	(J_r, G_x, LO)	Exp.
C(D)	3.600	3.581	3.589	3.577	3.583	3.544
	401.27	413.65	408.33	418.77	411.18	443
	-7.595	-8.126	-7.933	-8.185	-8.080	-7.37
Si(D)	5.531	5.487	5.505	5.479	5.493	5.415
	82.14	86.63	84.59	88.18	85.64	99.2
	-4.503	-4.854	-4.716	-4.908	-4.809	-4.62
Ge(D)	5.842	5.742	5.759	5.755	5.745	5.639
	54.14	60.65	58.61	60.77	60.24	75.8
	-3.599	-4.005	-3.893	-3.975	-3.989	-3.87
AlN(ZB)	4.443	4.400	4.414	4.393	4.400	4.360
	175.43	181.05	179.57	178.24	181.21	215.8
	-10.879	-11.721	-11.457	-11.571	-11.732	-11.52
GaN(ZB)	4.641	4.593	4.610	4.588	4.597	4.520
	158.92	170.37	165.68	171.12	168.43	205.4
	-8.028	-8.918	-8.611	-8.873	-8.871	-8.96
GaAs(ZB)	5.845	5.734	5.763	5.733	5.742	5.637
	54.74	65.04	61.24	66.94	63.21	75.6
	-6.012	-6.827	-6.541	-6.841	-6.762	-6.52
ZnS(ZB)	5.543	5.484	5.486	5.473	5.463	5.409
	62.84	69.60	67.64	70.37	69.80	77.1
	-5.760	-6.347	-6.204	-6.387	-6.406	-6.33
Au(FCC)	4.230	4.171	4.182	4.156	4.163	4.062
	128.38	151.33	142.76	157.32	148.75	220.0
	-2.967	-3.512	-3.345	-3.551	-3.521	-3.93
Ag(FCC)	4.312	4.202	4.239	4.192	4.212	4.062
	61.38	77.56	71.06	78.73	76.07	109
	-1.961	-2.394	-2.237	-2.394	-2.370	-2.95
Al(FCC)	4.086	4.045	4.061	4.055	4.045	4.019
	68.62	73.00	70.55	76.51	71.78	79.4
	-3.454	-3.809	-3.639	-3.964	-3.718	-3.74
Na(BCC)	4.219	4.198	4.203	4.216	4.190	4.209
	8.67	8.77	8.79	8.46	9.00	7.5
	-1.059	-1.132	-1.102	-1.151	-1.119	-1.13
Pd(FCC)	4.054	4.013	4.029	3.995	4.017	3.876
	101.09	124.44	115.09	128.70	121.70	195
	-2.716	-3.174	-2.991	-3.178	-3.156	-3.94
MgO(Cub)	4.267	4.227	4.243	4.225	4.229	4.186
	144.63	152.28	149.54	150.91	152.43	165
	-10.029	-10.619	-10.427	-10.529	-10.620	-10.45
NaCl	5.713	5.619	5.653	5.626	5.622	5.565
	23.94	25.58	25.01	24.69	25.78	26.6
	-3.152	-3.254	-3.229	-3.209	-3.269	-3.31
LiCl	5.259	5.175	5.208	5.168	5.185	5.072
	29.29	31.03	30.26	30.50	31.01	35.4
	-3.322	-3.445	-3.413	-3.399	-3.460	-3.591

A.1.2 Funcionais PBE($\beta, \mu, \lambda = \lambda_{EL}$)

A Tabela A.5 a seguir mostra os dados obtidos com os novos funcionais do tipo GGA da família PBE(β, μ, EL) para sólidos. Para cada sólido estão listados a constante de rede em Å (primeira linha), módulo volumétrico em GPa (segunda linha) e energia de coesão em eV (terceira linha). Esses resultados foram obtidos com programa SIESTA, utilizando pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins (os pseudopotenciais são obtidos utilizando o novo funcional correspondente).

Tabela A.5: Resultados obtidos para os sólidos com os funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, EL)$. Para cada sólido estão listados a constante de rede em Å (primeira linha), módulo volumétrico em GPa (segunda linha) e energia de coesão em eV (terceira linha).

PBE	(G_c, J_r, EL)	(J_s, G_x, EL)	(J_s, J_r, EL)	(G_c, G_x, EL)	(J_r, G_x, EL)	Exp.
C(D)	3.585	3.574	3.579	3.570	3.576	3.544
	409.56	418.05	413.69	422.43	415.59	443
	-7.944	-8.317	-8.170	-8.369	-8.272	-7.37
Si(D)	5.504	5.475	5.488	5.466	5.481	5.415
	84.42	87.67	86.01	89.29	86.60	99.2
	-4.725	-4.975	-4.871	-5.031	-4.930	-4.62
Ge(D)	5.782	5.719	5.738	5.732	5.717	5.639
	58.11	62.63	60.90	62.73	62.31	75.8
	-3.881	-4.155	-4.061	-4.129	-4.146	-3.87
AlN(ZB)	4.412	4.385	4.394	4.391	4.387	4.360
	179.31	183.26	182.45	182.24	182.76	215.8
	-11.459	-12.043	-11.866	-11.870	-12.033	-11.52
GaN(ZB)	4.615	4.582	4.591	4.578	4.590	4.520
	164.80	173.12	169.64	175.17	171.11	205.4
	-8.596	-9.233	-9.028	-9.222	-9.156	-8.96
GaAs(ZB)	5.770	5.714	5.739	5.712	5.729	5.637
	59.67	66.33	62.96	68.24	64.08	75.6
	-6.537	-7.103	-6.876	-7.123	-7.017	-6.52
ZnS(ZB)	5.494	5.433	5.465	5.450	5.444	5.409
	67.84	73.30	70.70	73.03	72.30	77.1
	-6.257	-6.754	-6.536	-6.671	-6.684	-6.33
Au(FCC)	4.200	4.141	4.165	4.143	4.153	4.062
	139.10	157.42	149.02	161.71	153.16	220.0
	-3.395	-3.811	-3.640	-3.794	-3.751	-3.93
Ag(FCC)	4.247	4.193	4.206	4.168	4.202	4.062
	70.94	81.38	77.93	84.47	79.90	109
	-2.317	-2.582	-2.490	-2.603	-2.555	-2.95
Al(FCC)	4.060	4.031	4.042	4.034	4.033	4.019
	70.00	73.94	71.70	76.62	72.37	79.4
	-3.657	-3.919	-3.778	-4.043	-3.820	-3.74
Na(BCC)	4.164	4.160	4.159	4.176	4.154	4.209
	10.22	9.76	10.19	9.26	10.31	7.5
	-1.133	-1.185	-1.163	-1.202	-1.174	-1.13
Pd(FCC)	4.033	3.969	3.994	3.967	3.980	3.876
	113.61	135.28	125.86	140.31	131.11	195
	-3.095	-3.483	-3.342	-3.430	-3.443	-3.94
MgO(Cub)	4.238	4.211	4.222	4.210	4.214	4.186
	152.02	156.69	155.00	155.40	156.72	165
	-10.590	-10.966	-10.841	-10.895	-10.965	-10.45
NaCl	5.613	5.562	5.581	5.568	5.564	5.565
	26.92	27.77	27.58	26.99	28.02	26.6
	-3.280	-3.346	-3.333	-3.301	-3.359	-3.31
LiCl	5.186	5.136	5.158	5.127	5.145	5.072
	31.80	32.81	32.25	32.44	32.68	35.4
	-3.462	-3.540	-3.523	-3.495	-3.553	-3.591

A.1.3 Funcionais $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ em cálculos com todos os elétrons

A Tabela A.5 a seguir mostra os dados obtidos com todos funcionais do tipo GGA da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \lambda)$ para os parâmetros de rede dos sólidos. Também incluímos os valores obtidos com o LDA para comparação. Esses resultados foram obtidos com programa WIEN2K [41]. Esse código resolve as equações de Kohn-Sham via o método de bases híbridas de ondas planas e orbitais localizados (*full potential (linearized) augmented plane-wave and local orbitals* – [FP-(L)APW+lo]).

Tabela A.6: Parâmetros de rede para os 60 sólidos obtidos para a família de funcionais PBE(β, μ, λ) com cálculos com todos os elétrons. Os símbolos em parênteses representam as estruturas dos sólidos: A1 = fcc, A2 = bcc e A4 = diamante, B1 = NaCl, B2 = cloreto de cério, B3 = zinc-blende e C1 = fluorito.

	LDA	$G_c G_x$ EL	$J_s G_x$ EL	$J_r G_x$ EL	$G_c G_x$ LO	$J_s G_x$ LO	$J_s J_r$ EL	$J_r G_x$ LO	$J_s J_r$ LO	$G_c J_r$ EL	$G_c J_r$ LO	Exp.
Li (A2)	3.363	3.419	3.407	3.401	3.445	3.433	3.403	3.427	3.432	3.401	3.435	3.451
Na (A2)	4.047	4.145	4.126	4.118	4.189	4.170	4.126	4.162	4.178	4.133	4.196	4.209
K (A2)	5.045	5.182	5.146	5.133	5.251	5.213	5.151	5.199	5.231	5.177	5.282	5.212
Rb (A2)	5.372	5.533	5.488	5.476	5.615	5.570	5.499	5.554	5.596	5.540	5.668	5.577
Ca (A1)	5.333	5.441	5.421	5.416	5.476	5.456	5.432	5.451	5.477	5.462	5.530	5.556
Sr (A1)	5.786	5.892	5.871	5.869	5.937	5.917	5.892	5.911	5.947	5.936	6.027	6.040
Ba (A2)	4.754	4.843	4.836	4.844	4.890	4.881	4.870	4.887	4.928	4.928	5.030	5.002
V (A2)	2.932	2.954	2.956	2.958	2.961	2.963	2.966	2.965	2.975	2.983	3.001	3.024
Nb (A2)	3.250	3.263	3.269	3.273	3.269	3.274	3.283	3.279	3.288	3.298	3.312	3.294
Ta (A2)	3.257	3.279	3.283	3.287	3.285	3.285	3.294	3.292	3.303	3.313	3.323	3.299
Mo (A2)	3.116	3.123	3.129	3.133	3.127	3.133	3.139	3.137	3.145	3.153	3.164	3.141
W (A2)	3.143	3.157	3.162	3.166	3.160	3.162	3.172	3.170	3.177	3.186	3.191	3.160
Fe (A2)	2.754	2.777	2.782	2.786	2.785	2.790	2.794	2.794	2.805	2.813	2.833	2.853
Rh (A1)	3.759	3.767	3.779	3.785	3.773	3.785	3.794	3.792	3.803	3.816	3.834	3.793
Ir (A1)	3.828	3.838	3.850	3.856	3.842	3.847	3.864	3.861	3.870	3.881	3.887	3.831
Ni (A1)	3.423	3.446	3.454	3.459	3.455	3.463	3.470	3.469	3.483	3.494	3.518	3.508
Pd (A1)	3.840	3.852	3.866	3.875	3.861	3.875	3.887	3.884	3.900	3.915	3.942	3.876
Pt (A1)	3.909	3.918	3.930	3.940	3.924	3.932	3.949	3.945	3.957	3.971	3.985	3.913
Cu (A1)	3.522	3.549	3.559	3.566	3.560	3.570	3.578	3.577	3.594	3.605	3.632	3.596
Ag (A1)	4.007	4.028	4.044	4.055	4.041	4.058	4.071	4.069	4.092	4.109	4.152	4.062
Au (A1)	4.047	4.054	4.072	4.083	4.063	4.081	4.095	4.093	4.109	4.126	4.154	4.062
Al (A1)	3.983	4.000	4.008	4.012	4.009	4.018	4.017	4.021	4.029	4.025	4.041	4.019
C (A4)	3.536	3.547	3.552	3.554	3.553	3.557	3.557	3.560	3.565	3.563	3.575	3.544
Si (A4)	5.407	5.417	5.428	5.435	5.427	5.438	5.441	5.445	5.454	5.453	5.475	5.415
Ge (A4)	5.625	5.644	5.663	5.675	5.659	5.678	5.690	5.691	5.711	5.724	5.763	5.639
Sn (A4)	6.473	6.496	6.518	6.534	6.517	6.540	6.554	6.556	6.584	6.599	6.655	6.474
Pb (A1)	4.874	4.885	4.912	4.931	4.903	4.931	4.967	4.949	4.976	4.994	5.048	4.912
Th (A1)	4.920	4.922	4.949	4.966	4.933	4.959	4.982	4.978	4.999	5.023	5.056	5.071
LiF (B1)	3.911	3.979	3.974	3.974	4.012	4.006	3.986	4.007	4.028	4.008	4.068	3.960
LiCl (B1)	4.965	5.014	5.023	5.032	5.055	5.063	5.046	5.072	5.097	5.075	5.150	5.072
NaF (B1)	4.507	4.602	4.588	4.585	4.648	4.635	4.600	4.630	4.656	4.625	4.709	4.576
NaCl (B1)	5.465	5.551	5.547	5.550	5.610	5.605	5.567	5.606	5.638	5.599	5.700	5.565
MgO (B1)	4.169	4.206	4.206	4.208	4.221	4.222	4.216	4.223	4.235	4.230	4.261	4.186
MgS (B1)	5.132	5.155	5.166	5.172	5.173	5.184	5.180	5.190	5.203	5.197	5.231	5.182
CaO (B1)	4.719	4.756	4.759	4.763	4.774	4.778	4.775	4.780	4.798	4.799	4.841	4.787
TiC (B1)	4.266	4.288	4.295	4.299	4.295	4.302	4.307	4.307	4.317	4.323	4.339	4.317
TiN (B1)	4.178	4.196	4.202	4.207	4.203	4.210	4.215	4.215	4.226	4.233	4.254	4.228
ZrC (B1)	4.647	4.659	4.668	4.673	4.666	4.675	4.680	4.680	4.690	4.697	4.715	4.688
ZrN (B1)	4.532	4.543	4.552	4.557	4.550	4.560	4.565	4.564	4.575	4.583	4.602	4.574
HfC (B1)	4.578	4.596	4.604	4.610	4.604	4.613	4.618	4.618	4.630	4.638	4.660	4.627
HfN (B1)	4.472	4.491	4.498	4.503	4.499	4.506	4.512	4.511	4.523	4.532	4.550	4.512
VC (B1)	4.095	4.109	4.117	4.121	4.115	4.123	4.128	4.128	4.138	4.144	4.162	4.148
VN (B1)	4.050	4.066	4.073	4.078	4.072	4.081	4.087	4.086	4.097	4.105	4.125	4.126
NbC (B1)	4.432	4.442	4.451	4.457	4.447	4.457	4.461	4.461	4.469	4.476	4.491	4.462
NbN (B1)	4.361	4.369	4.379	4.385	4.375	4.385	4.393	4.391	4.401	4.410	4.426	4.383
FeAl (B2)	2.812	2.831	2.833	2.836	2.838	2.840	2.841	2.842	2.851	2.854	2.869	2.882
CoAl (B2)	2.795	2.825	2.827	2.829	2.832	2.824	2.834	2.836	2.844	2.847	2.853	2.855
NiAl (B2)	2.834	2.856	2.859	2.861	2.862	2.864	2.867	2.867	2.876	2.880	2.894	2.882
BN (B3)	3.585	3.600	3.603	3.605	3.606	3.610	3.609	3.612	3.617	3.615	3.629	3.585
BP (B3)	4.496	4.508	4.516	4.521	4.516	4.525	4.526	4.530	4.537	4.535	4.553	4.520
BAs (B3)	4.740	4.754	4.765	4.771	4.763	4.775	4.778	4.781	4.792	4.793	4.816	4.760
AlP (B3)	5.440	5.455	5.464	5.470	5.466	5.476	5.476	5.481	5.491	5.488	5.513	5.445
AlAs (B3)	5.630	5.657	5.667	5.674	5.670	5.676	5.683	5.688	5.702	5.703	5.729	5.646
GaN (B3)	4.463	4.485	4.492	4.498	4.494	4.502	4.507	4.508	4.520	4.526	4.551	4.520
GaP (B3)	5.401	5.418	5.433	5.443	5.432	5.447	5.454	5.457	5.473	5.479	5.514	5.435
GaAs (B3)	5.607	5.630	5.647	5.658	5.646	5.662	5.673	5.675	5.696	5.707	5.747	5.637
InP (B3)	5.825	5.846	5.864	5.876	5.863	5.880	5.890	5.893	5.913	5.921	5.961	5.856
InAs (B3)	6.027	6.051	6.069	6.083	6.069	6.088	6.099	6.102	6.126	6.139	6.187	6.044
SiC (B3)	4.333	4.348	4.353	4.356	4.356	4.360	4.360	4.363	4.370	4.368	4.384	4.340
CeO ₂ (C1)	5.356	5.371	5.383	5.392	5.381	5.394	5.403	5.403	5.418	5.430	5.459	5.393

A.2 Resultados para novas aproximações do tipo metaGGA

As Tabelas A.7 e A.8 a seguir mostram os dados para os sólidos obtidos com os novos funcionais do tipo metaGGA da família $\text{PBE}(\beta, \mu, \text{LO})$ e $\text{PBE}(\beta, \mu, \text{EL})$, respectivamente. Para cada sólido estão listados a constante de rede em Å (primeira linha), módulo volumétrico em GPa (segunda linha) e energia de coesão em eV (terceira linha). Esses resultados foram obtidos com o programa SIESTA, utilizando pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins (os pseudopotenciais são obtidos utilizando o funcional GGA correspondente) e os cálculos são feitos de maneira pós-autoconsistente.

Tabela A.7: Resultados obtidos para os sólidos com os funcionais TPSS(β, μ, LO). Para cada sólido estão listados a constante de rede em Å (primeira linha), módulo volumétrico em GPa (segunda linha) e energia de coesão em eV (terceira linha).

TPSS	(G_c, J_r, LO)	(J_s, G_x, LO)	(J_s, J_r, LO)	(G_c, G_x, LO)	(J_r, G_x, LO)	Exp.
C(D)	3.604	3.595	3.599	3.592	3.597	3.544
	395.43	398.79	396.83	402.68	397.06	443
	-7.134	-7.456	-7.341	-7.497	-7.427	-7.37
Si(D)	5.532	5.499	5.512	5.493	5.503	5.415
	81.67	84.71	83.35	85.86	83.97	99.2
	-4.181	-4.426	-4.334	-4.464	-4.392	-4.62
Ge(D)	5.850	5.768	5.782	5.784	5.769	5.639
	52.22	56.27	55.48	55.99	56.12	75.8
	-3.282	-3.590	-3.517	-3.548	-3.586	-3.87
AlN(ZB)	4.430	4.389	4.402	4.385	4.389	4.360
	182.52	187.75	186.54	184.72	187.98	215.8
	-10.370	-11.230	-10.975	-11.119	-11.242	-11.52
GaN(ZB)	4.626	4.589	4.601	4.586	4.593	4.520
	166.04	173.07	170.19	174.01	171.57	205.4
	-7.760	-8.427	-8.205	-8.418	-8.383	-8.96
GaAs(ZB)	5.811	5.748	5.768	5.749	5.754	5.637
	57.76	62.77	60.59	64.40	61.21	75.6
	-5.733	-6.313	-6.118	-6.320	-6.263	-6.52
ZnS(ZB)	5.537	5.495	5.487	5.487	5.472	5.409
	63.15	69.96	68.38	70.42	70.33	77.1
	-5.808	-6.253	-6.171	-6.300	-6.317	-6.33
Au(FCC)	4.168	4.167	4.159	4.153	4.158	4.062
	136.80	144.84	142.02	150.36	143.27	220.0
	-3.267	-3.658	-3.558	-3.698	-3.672	-3.93
Ag(FCC)	4.216	4.169	4.184	4.160	4.177	4.062
	74.81	86.79	82.74	88.18	85.36	109
	-2.181	-2.583	-2.453	-2.586	-2.561	-2.95
Al(FCC)	4.085	4.048	4.064	4.058	4.048	4.019
	71.36	70.89	69.73	74.60	69.57	79.4
	-3.274	-3.400	-3.311	-3.530	-3.326	-3.74
Na(BCC)	4.177	4.121	4.139	4.129	4.120	4.209
	9.36	10.44	10.08	9.81	10.67	7.5
	-1.211	-1.278	-1.260	-1.261	-1.300	-1.13
Pd(FCC)	3.964	3.987	3.982	3.972	3.989	3.876
	136.84	139.08	137.29	144.47	136.53	195
	-3.060	-3.374	-3.250	-3.384	-3.357	-3.94
MgO(Cub)	4.210	4.172	4.186	4.168	4.175	4.186
	153.50	166.26	162.00	165.31	166.20	165
	-10.499	-11.242	-11.025	-11.177	-11.245	-10.45
NaCl	5.649	5.515	5.559	5.512	5.523	5.565
	22.73	27.45	25.80	26.74	27.51	26.6
	-3.201	-3.387	-3.340	-3.336	-3.407	-3.31
LiCl	5.213	5.126	5.155	5.117	5.134	5.072
	27.52	31.25	30.03	31.12	31.15	35.4
	-3.389	-3.594	-3.551	-3.544	-3.612	-3.591

Tabela A.8: Resultados obtidos para os sólidos com os funcionais TPSS(β, μ, LO). Para cada sólido estão listados a constante de rede em Å (primeira linha), módulo volumétrico em GPa (segunda linha) e energia de coesão em eV (terceira linha).

TPSS	(G_c, J_r, EL)	(J_s, G_x, EL)	(J_s, J_r, EL)	(G_c, G_x, EL)	(J_r, G_x, EL)	Exp.
C(D)	3.590	3.588	3.589	3.585	3.589	3.544
	402.77	404.00	402.53	407.12	402.30	443
	-7.466	-7.685	-7.602	-7.720	-7.657	-7.37
Si(D)	5.508	5.487	5.496	5.481	5.491	5.415
	83.51	85.76	84.65	86.98	84.94	99.2
	-4.392	-4.568	-4.498	-4.610	-4.535	-4.62
Ge(D)	5.792	5.743	5.756	5.759	5.739	5.639
	55.93	58.44	57.55	58.14	58.40	75.8
	-3.555	-3.762	-3.700	-3.723	-3.764	-3.87
AlN(ZB)	4.401	4.374	4.383	4.381	4.376	4.360
	185.64	189.79	189.09	188.78	189.40	215.8
	-10.899	-11.571	-11.378	-11.416	-11.558	-11.52
GaN(ZB)	4.609	4.580	4.586	4.577	4.587	4.520
	169.91	175.59	173.42	177.17	174.02	205.4
	-8.231	-8.743	-8.594	-8.749	-8.670	-8.96
GaAs(ZB)	5.772	5.728	5.747	5.729	5.741	5.637
	61.19	63.73	61.65	65.38	61.70	75.6
	-6.187	-6.597	-6.437	-6.608	-6.525	-6.52
ZnS(ZB)	5.504	5.448	5.474	5.468	5.456	5.409
	66.56	72.93	70.50	72.47	72.25	77.1
	-6.188	-6.621	-6.442	-6.549	-6.560	-6.33
Au(FCC)	4.152	4.139	4.147	4.141	4.148	4.062
	155.21	162.16	158.48	166.06	158.52	220.0
	-3.577	-3.911	-3.786	-3.897	-3.857	-3.93
Ag(FCC)	4.178	4.166	4.163	4.143	4.174	4.062
	81.98	88.78	87.66	92.56	87.35	109
	-2.452	-2.723	-2.645	-2.748	-2.698	-2.95
Al(FCC)	4.059	4.034	4.044	4.036	4.036	4.019
	72.76	71.89	70.93	74.79	70.20	79.4
	-3.458	-3.527	-3.457	-3.626	-3.446	-3.74
Na(BCC)	4.136	4.102	4.113	4.108	4.102	4.209
	10.99	11.49	11.58	10.87	12.04	7.5
	-1.292	-1.341	-1.330	-1.321	-1.347	-1.13
Pd(FCC)	3.966	3.950	3.958	3.949	3.959	3.876
	140.04	148.49	143.70	154.50	144.34	195
	-3.315	-3.633	-3.532	-3.585	-3.594	-3.94
MgO(Cub)	4.193	4.163	4.174	4.159	4.167	4.186
	159.39	169.56	166.25	168.70	169.38	165
	-10.900	-11.469	-11.302	-11.410	-11.472	-10.45
NaCl	5.567	5.478	5.507	5.474	5.484	5.565
	25.93	29.60	28.40	28.94	29.70	26.6
	-6.712	-7.015	-6.942	-6.912	-7.048	-3.31
LiCl	5.152	5.096	5.116	5.087	5.103	5.072
	32.19	34.74	33.76	34.58	34.57	35.4
	-7.034	-7.360	-7.281	-7.261	-7.392	-3.591

A.3 Resultados utilizando a autoconsistência escalada globalmente (GSSC)

As tabelas a seguir são referentes à seção 3.3 do Capítulo 3. Elas apresentam os resultados obtidos para átomos neutros e íons, para diferentes funcionais de troca e correlação, utilizando o procedimento de autoconsistência escalada globalmente.

Tabela A.9: Energias do estado fundamental (em Ry) para os átomos neutros, obtidas auto-consistentemente com o LDA e GGA PBE; e energias aproximadas GGA obtidas: via autoconsistência escalada globalmente (GSSC) e via cálculo pós-LDA (P).

	LDA	GSSC	P	GGA
He	-5.6686	-5.7854	-5.7844	-5.7859
Li	-14.6853	-14.9235	-14.9220	-14.9244
Be	-28.8924	-29.2589	-29.2573	-29.2599
B	-48.7037	-49.2089	-49.2075	-49.2108
C	-74.9315	-75.5846	-75.5835	-75.5874
N	-108.258	-109.068	-109.067	-109.072
O	-149.042	-149.998	-149.998	-150.002
F	-198.217	-199.327	-199.327	-199.331
Ne	-256.455	-257.729	-257.728	-257.733
Na	-322.881	-324.341	-324.340	-324.345
Mg	-398.265	-399.906	-399.905	-399.910
Al	-482.628	-484.459	-484.458	-484.464
Si	-576.429	-578.458	-578.458	-578.464
P	-679.991	-682.225	-682.224	-682.231
S	-793.471	-795.886	-795.885	-795.892
Cl	-917.327	-919.935	-919.934	-919.941
Ar	-1051.876	-1054.686	-1054.685	-1054.692

Tabela A.10: Energias do estado fundamental (em Ry) para os átomos neutros obtidas auto-consistentemente com o GGA PBE, e comparadas com as energias obtidas com o funcional metaGGA TPSS calculadas via autoconsistência escalada globalmente (GSSC) e via cálculo pós-GGA (P).

	GGA	GSSC	P
He	-5.7859	-5.8185	-5.8183
Li	-14.9244	-14.9768	-14.9767
Be	-29.2599	-29.3414	-29.3412
B	-49.2108	-49.3077	-49.3076
C	-75.5874	-75.7091	-75.7089
N	-109.0715	-109.2304	-109.2302
O	-150.0019	-150.1664	-150.1662
F	-199.3313	-199.5190	-199.5188
Ne	-257.7329	-257.9607	-257.9605
Na	-324.3454	-324.5951	-324.5949
Mg	-399.9103	-400.1831	-400.1830
Al	-484.4641	-484.7584	-484.7583
Si	-578.4640	-578.7866	-578.7865
P	-682.2314	-682.5997	-682.5896
S	-795.8921	-796.2723	-796.2722
Cl	-919.9413	-920.3493	-920.3492
Ar	-1054.6923	-1055.1359	-1055.1359

Tabela A.11: Energias do estado fundamental (em Ry) para os átomos neutros obtidas auto-consistentemente com o LDA, e energias com a correção PZSIC obtidas via autoconsistência escalada globalmente (GSCC) (a partir do LDA) e via implementação pós-LDA (P); todas comparadas com as energias obtidas com a implementação usual do LDA+PZSIC (i.e., autoconsistência dos orbitais).

atom	LDA	GSCC	P	LDA+PZSIC
He	-5.6686	-5.8366	-5.8329	-5.8386
Li	-14.6853	-15.0075	-15.0036	-15.0091
Be	-28.8924	-29.3863	-29.3824	-29.3877
B	-48.7037	-49.3992	-49.3946	-49.4007
C	-74.9315	-75.8573	-75.8520	-75.8592
N	-108.258	-109.442	-109.436	-109.445
O	-149.042	-150.505	-150.497	-150.508
F	-198.217	-199.987	-199.979	-199.991
Ne	-256.455	-258.561	-258.551	-258.565
Na	-322.881	-325.332	-325.324	-325.336
Mg	-398.265	-401.060	-401.053	-401.064
Al	-482.628	-485.769	-485.762	-485.773
Si	-576.429	-579.922	-579.916	-579.926
P	-679.991	-683.843	-683.836	-683.846
S	-793.471	-797.689	-797.683	-797.692
Cl	-917.327	-921.920	-921.914	-921.923
Ar	-1051.876	-1056.850	-1056.850	-1056.854

Tabela A.12: Energias do estado fundamental (em Ry) de íons positivos, obtidas auto-consistentemente com LDA e GGA PBE, e via autoconsistência escalada globalmente (GSSC) e via cálculo pós-LDA (P).

	LDA	GSSC	P	GGA
He ⁺	-3.8838	-3.9873	-3.9864	-3.9875
Li ⁺	-14.2831	-14.5130	-14.5116	-14.5135
Be ⁺	-28.2278	-28.5977	-28.5960	-28.5986
B ⁺	-48.0742	-48.5858	-48.5840	-48.5869
C ⁺	-74.0698	-74.7273	-74.7258	-74.7292
N ⁺	-107.159	-107.973	-107.972	-107.976
O ⁺	-148.014	-148.993	-148.992	-148.997
F ⁺	-196.886	-198.016	-198.015	-198.020
Ne ⁺	-254.823	-256.113	-256.112	-256.117
Na ⁺	-322.487	-323.947	-323.946	-323.951
Mg ⁺	-397.696	-399.346	-399.346	-399.351
Al ⁺	-482.188	-484.021	-484.020	-484.026
Si ⁺	-575.823	-577.851	-577.850	-577.856
P ⁺	-679.219	-681.450	-681.449	-681.456
S ⁺	-792.690	-795.133	-795.132	-795.139
Cl ⁺	-916.350	-918.975	-918.974	-918.981
Ar ⁺	-1050.703	-1053.524	-1053.523	-1053.530

Tabela A.13: Mais altos autovalores Konh-Sham ocupados de átomos neutros, obtidos auto-consistentemente com o LDA e GGA PBE, e GGA via autoconsistência escalada globalmente (GSSC).

	LDA	GSSC	GGA
He	-1.1404	-1.2073	-1.1585
Li	-0.2326	-0.2558	-0.2372
Be	-0.4120	-0.4455	-0.4122
B	-0.2997	-0.3387	-0.2955
C	-0.4517	-0.5008	-0.4482
N	-0.6137	-0.6716	-0.6103
O	-0.5502	-0.5951	-0.5287
F	-0.7701	-0.8242	-0.7523
Ne	-0.9955	-1.0576	-0.9810
Na	-0.2263	-0.2427	-0.2234
Mg	-0.3513	-0.3724	-0.3454
Al	-0.2212	-0.2417	-0.2218
Si	-0.3383	-0.3648	-0.3403
P	-0.4602	-0.4922	-0.4626
S	-0.4612	-0.4898	-0.4403
Cl	-0.6113	-0.6454	-0.5978
Ar	-0.7646	-0.8039	-0.7560

Tabela A.14: Mais altos autovalores Kohn-Sham ocupados de íons positivos, obtidos auto-consistentemente para o LDA e GGA PBE, e estimado para o GGA PBE via autoconsistência escalada globalmente (GSSC).

	LDA	GSSC	GGA
He ⁺	-3.0211	-3.1623	-3.0898
Li ⁺	-4.3793	-4.5188	-4.4400
Be ⁺	-1.0509	-1.0969	-1.0637
B ⁺	-1.4267	-1.4827	-1.4336
C ⁺	-1.3072	-1.3724	-1.3031
N ⁺	-1.6213	-1.6973	-1.6197
O ⁺	-1.9384	-2.0233	-1.9381
F ⁺	-1.9307	-1.9973	-1.9091
Ne ⁺	-2.3093	-2.3860	-2.2926
Na ⁺	-2.6857	-2.7709	-2.6734
Mg ⁺	-0.8803	-0.9072	-0.8746
Al ⁺	-1.0949	-1.1257	-1.0867
Si ⁺	-0.8904	-0.9224	-0.8912
P ⁺	-1.1005	-1.1387	-1.1046
S ⁺	-1.3115	-1.3556	-1.3172
Cl ⁺	-1.3592	-1.3983	-1.3376
Ar ⁺	-1.5975	-1.6426	-1.5851

Tabela A.15: Mais altos autovalores Kohn-Sham de átomos neutros, obtidos auto-consistentemente para o GGA PBE e estimados para o metaGGA TPSS via autoconsistência escalada globalmente (GSSC).

	GGA	GSSC
He	-1.1585	-1.1767
Li	-0.2372	-0.2420
Be	-0.4122	-0.4192
B	-0.2955	-0.3023
C	-0.4482	-0.4566
N	-0.6103	-0.6208
O	-0.5287	-0.5356
F	-0.7523	-0.7606
Ne	-0.9810	-0.9912
Na	-0.2234	-0.2259
Mg	-0.3454	-0.3486
Al	-0.2218	-0.2249
Si	-0.3403	-0.3443
P	-0.4626	-0.4675
S	-0.4403	-0.4444
Cl	-0.5978	-0.6028
Ar	-0.7560	-0.7618

Tabela A.16: Mais altos autovalores Kohn-Sham ocupados de átomos neutros, obtidos auto-consistentemente com LDA e estimados para o LDA+PZSIC via autoconsistência escalada globalmente, comparados com a implementação auto-consistente em relação aos orbitais de LDA+PZSIC.

	LDA	GSSC	LDA+PZSIC
He	-1.1404	-1.2370	-1.8957
Li	-0.2326	-0.2642	-0.3927
Be	-0.4120	-0.4575	-0.6554
B	-0.2997	-0.3538	-0.6125
C	-0.4517	-0.5219	-0.8512
N	-0.6137	-0.6990	-1.0960
O	-0.5502	-0.6195	-1.0627
F	-0.7701	-0.8570	-1.3732
Ne	-0.9955	-1.0991	-1.6838
Na	-0.2263	-0.2544	-0.3782
Mg	-0.3513	-0.3875	-0.5502
Al	-0.2212	-0.2571	-0.4081
Si	-0.3383	-0.3844	-0.5717
P	-0.4602	-0.5159	-0.7376
S	-0.4612	-0.5116	-0.7696
Cl	-0.6113	-0.6718	-0.9632
Ar	-0.7646	-0.8348	-1.1586

Apêndice B

Material suplementar do Capítulo 5

B.1 Tempo de correlação

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, 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

⁰A 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.

termalização, é da ordem de:

$$n = \frac{t_{max}}{2\tau}. \quad (\text{B.1})$$

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.

A função de autocorrelação não-normalizada¹ pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} C(t) = & \frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} m(t')m(t'+t) + \\ & - \frac{1}{t_{max} - t} \left[\sum_{t'=0}^{t_{max}-t} m(t') \right] \times \left[\sum_{t'=0}^{t_{max}-t} m(t'+t) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

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:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt. \quad (\text{B.3})$$

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

¹Para normalizar basta dividir a função pelo seu valor no instante inicial, isto é, $C(0)$.

é então dada por:

$$C(t) = \sum_{i \neq 0} c_i e^{-t/\tau_i}, \quad (\text{B.4})$$

e o tempo de correlação total é então:

$$\tau = \sum_{i \neq 0} c_i \tau_i. \quad (\text{B.5})$$

B.2 Caracterização dos aglomerados de água

As Tabelas B.1 a B.7 a seguir apresentam os valores das propriedades geométricas e do momento de dipolo para os aglomerados de água considerados nesse trabalho, $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10$), utilizando os funcionais de troca e correlação PBE(β, μ, λ). Esses novos funcionais foram apresentados no Capítulo 3. Os erros apresentados correspondem aos desvios padrão obtidos pelas diferenças entre as moléculas.

Tabela B.1: (H_2O). Propriedades da molécula de água obtidas com os funcionais PBE(β, μ, λ). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH d_{OH} , do ângulo intramolecular $\widehat{HOH}(o)$ e o momento de dipolo μ .

PBE(β, μ, λ)	d_{OH} (Å)	$\widehat{HOH}(o)$	μ (D)
G_c, J_r , LO	0,973	104,5	1,83
J_s, G_x , LO	0,974	104,6	1,85
J_s, J_r , LO	0,974	104,6	1,85
G_c, G_x , LO	0,974	104,5	1,85
J_r, G_x , LO	0,974	104,6	1,85
G_c, J_r , EL	0,973	104,6	1,84
J_s, G_x , EL	0,974	104,7	1,86
J_s, J_r , EL	0,974	104,7	1,85
G_c, G_x , EL	0,974	104,6	1,86
J_r, G_x , EL	0,974	104,7	1,86

Tabela B.2: $(H_2O)_2$. Propriedades do dímero de água obtidas com os funcionais PBE(β, μ, λ). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}(o)$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

PBE(β, μ, λ)	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}(o)$	d_{OO} (Å)	μ (D)
G_c, J_r , LO	0,983	0,974	169,0	2,891	2,19
J_s, G_x , LO	0,988	0,975	166,2	2,805	2,07
J_s, J_r , LO	0,986	0,975	166,7	2,832	2,08
G_c, G_x , LO	0,988	0,975	166,4	2,809	2,07
J_r, G_x , LO	0,988	0,975	166,2	2,807	2,07
G_c, J_r , EL	0,985	0,974	167,4	2,833	2,13
J_s, G_x , EL	0,989	0,976	165,1	2,778	2,02
J_s, J_r , EL	0,988	0,975	166,0	2,793	2,07
G_c, G_x , EL	0,989	0,976	164,9	2,782	1,98
J_r, G_x , EL	0,989	0,976	165,2	2,779	2,03

Tabela B.3: $(H_2O)_3$. Propriedades do trímero de água obtidas com os funcionais PBE(β, μ, λ). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

PBE(β, μ, λ)	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}(o)$	d_{OO} (Å)	μ (D)
G_c, J_r , LO	0,994	0,972	153 ± 1	2,763	1,30
J_s, G_x , LO	1,004	0,974	$153,4 \pm 0,9$	$2,672 \pm 0,003$	1,34
J_s, J_r , LO	1,000	0,973	$153,2 \pm 0,9$	$2,703 \pm 0,003$	1,33
G_c, G_x , LO	1,005	0,974	$153,6 \pm 0,9$	$2,671 \pm 0,002$	1,34
J_r, G_x , LO	1,004	0,974	$153,3 \pm 0,9$	$2,677 \pm 0,002$	1,34
G_c, J_r , EL	0,999	0,972	170,1	2,653	1,32
J_s, G_x , EL	1,007	0,974	$153,4 \pm 0,9$	2,648	1,35
J_s, J_r , EL	1,004	0,973	$153,2 \pm 0,9$	$2,668 \pm 0,003$	1,34
G_c, G_x , EL	1,008	0,974	$153,6 \pm 0,9$	$2,647 \pm 0,003$	1,35
J_r, G_x , EL	1,006	0,974	$153,3 \pm 0,9$	$2,652 \pm 0,002$	1,34

Tabela B.4: $(H_2O)_4$. Propriedades do tetrâmero de água obtidas com os funcionais PBE(β, μ, λ). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}(o)$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

PBE(β, μ, λ)	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}(o)$	d_{OO} (Å)	μ (D)
G_c, J_r , LO	1,004	0,972	169,9	2,708	0,00
J_s, G_x , LO	1,019	0,974	170,4	2,622	0,00
J_s, J_r , LO	1,013	0,973	170,2	2,653	0,00
G_c, G_x , LO	1,020	0,974	170,6	2,620	0,00
J_r, G_x , LO	1,017	0,974	170,3	2,628	0,00
G_c, J_r , EL	1,011	0,973	170,1	2,653	0,00
J_s, G_x , EL	1,024	0,974	170,4	2,597	0,00
J_s, J_r , EL	1,018	0,974	170,3	2,620	0,00
G_c, G_x , EL	1,025	0,974	170,6	2,593	0,00
J_r, G_x , EL	1,022	0,974	170,4	2,603	0,00

Tabela B.5: $(H_2O)_8$. Propriedades do octâmero de água obtidas com os funcionais PBE(β, μ, λ). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

PBE(β, μ, λ)	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}(o)$	d_{OO} (Å)	μ (D)
G_c, J_r, LO	$1,00 \pm 0,1$	0,972	164 ± 4	$2,76 \pm 0,09$	0,00
J_s, G_x, LO	$1,01 \pm 0,2$	0,974	165 ± 4	$2,66 \pm 0,08$	0,00
J_s, J_r, LO	$1,01 \pm 0,2$	0,973	164 ± 4	$2,69 \pm 0,08$	0,00
G_c, G_x, LO	$1,02 \pm 0,2$	0,973	165 ± 4	$2,66 \pm 0,08$	0,00
J_r, G_x, LO	$1,01 \pm 0,2$	0,974	165 ± 4	$2,67 \pm 0,08$	0,00
G_c, J_r, EL	$1,01 \pm 0,02$	0,972	164 ± 4	$2,70 \pm 0,08$	0,00
J_s, G_x, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,974	165 ± 4	$2,63 \pm 0,08$	0,00
J_s, J_r, EL	$1,01 \pm 0,02$	0,973	165 ± 4	$2,66 \pm 0,08$	0,00
G_c, G_x, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,974	165 ± 4	$2,63 \pm 0,08$	0,00
J_r, G_x, EL	$1,02 \pm 0,02$	0,974	165 ± 4	$2,64 \pm 0,08$	0,00

Tabela B.6: $(H_2O)_9$. Propriedades do eneâmnero de água obtidas com os funcionais PBE(β, μ, λ). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

PBE(β, μ, λ)	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}(o)$	d_{OO} (Å)	μ (D)
G_c, J_r, LO	$1,00 \pm 0,02$	0,972	167 ± 5	$2,75 \pm 0,09$	1,71
J_s, G_x, LO	$1,02 \pm 0,03$	0,974	168 ± 5	$2,65 \pm 0,08$	1,68
J_s, J_r, LO	$1,01 \pm 0,02$	0,973	168 ± 5	$2,68 \pm 0,08$	1,71
G_c, G_x, LO	$1,02 \pm 0,03$	0,973	168 ± 5	$2,65 \pm 0,08$	1,68
J_r, G_x, LO	$1,02 \pm 0,02$	0,974	168 ± 5	$2,66 \pm 0,08$	1,69
G_c, J_r, EL	$1,01 \pm 0,02$	0,972	168 ± 5	$2,68 \pm 0,08$	1,72
J_s, G_x, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,974	168 ± 5	$2,62 \pm 0,08$	1,65
J_s, J_r, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,973	168 ± 5	$2,64 \pm 0,08$	1,68
G_c, G_x, EL	$1,03 \pm 0,03$	0,974	168 ± 5	$2,62 \pm 0,08$	1,64
J_r, G_x, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,974	168 ± 5	$2,63 \pm 0,08$	1,67

Tabela B.7: $(H_2O)_{10}$. Propriedades do decâmero de água obtidas com os funcionais PBE(β, μ, λ). Estão listados os valores médios do comprimento da ligação OH (d_{OH} : para o doador D e aceitador A), do ângulo da ligação de hidrogênio $\widehat{OHO}$, da distância entre os átomos de oxigênio d_{OO} e o momento de dipolo μ .

PBE(β, μ, λ)	$(d_{OH})_D$ (Å)	$(d_{OH})_A$ (Å)	$\widehat{OHO}(o)$	d_{OO} (Å)	μ (D)
G_c, J_r, LO	$1,00 \pm 0,02$	0,972	167 ± 4	$2,8 \pm 0,1$	2,69
J_s, G_x, LO	$1,02 \pm 0,03$	0,974	168 ± 4	$2,7 \pm 0,1$	2,78
J_s, J_r, LO	$1,01 \pm 0,02$	0,973	168 ± 4	$2,7 \pm 0,1$	2,75
G_c, G_x, LO	$1,02 \pm 0,03$	0,973	168 ± 4	$2,7 \pm 0,1$	2,78
J_r, G_x, LO	$1,02 \pm 0,03$	0,974	168 ± 4	$2,7 \pm 0,1$	2,77
G_c, J_r, EL	$1,01 \pm 0,02$	0,972	168 ± 4	$2,7 \pm 0,1$	2,76
J_s, G_x, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,974	168 ± 4	$2,6 \pm 0,1$	2,81
J_s, J_r, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,973	168 ± 4	$2,7 \pm 0,1$	2,79
G_c, G_x, EL	$1,03 \pm 0,03$	0,974	168 ± 4	$2,6 \pm 0,1$	2,82
J_r, G_x, EL	$1,02 \pm 0,03$	0,974	168 ± 4	$2,6 \pm 0,1$	2,80

B.3 Simulações Monte Carlo

B.3.1 Pequenos aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$

Nos gráficos a seguir ilustramos as funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de hidrogênio e entre os de oxigênio-hidrogênio. Para cada um dos casos apresentamos dois gráficos: um obtido utilizando a aproximação de monômeros rígidos e outro com a metodologia MCCG.

Analogamente ao que foi discutido em relação às distribuições entre os átomos de oxigênio (vide Cap. 5), as distribuições aqui apresentadas são muito similares nos dois casos (rígido e MCCG). Entretanto, estas funções correspondem a valores médios e as pequenas mudanças podem ter influência na estrutura local das moléculas.

Figura B.1: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de hidrogênio para os aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$ obtidas via simulações AIMC considerando os monômeros rígidos.

Figura B.2: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de hidrogênio para os aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$ obtidas via simulações AIMC permitindo a relaxação intramolecular (simulações MCCG).

Figura B.3: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio para os aglomerados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$ obtidas via simulações AIMC considerando os monômeros rígidos.

Figura B.4: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio para os aglomerados de água, $(H_2O)_n$, $n = 3, 4, 8, 9, 10$ obtidas via simulações AIMC permitindo a relaxação intramolecular (simulações MCG).

B.3.2 Momento de dipolo

Efeito da temperatura - $(\text{H}_2\text{O})_3$

Nas Figuras B.5 a B.7 apresentamos as funções de distribuição entre os átomos de oxigênio, entre oxigênio e hidrogênio e entre os de hidrogênio para o caso do trímero de água. Essas funções foram obtidas via simulações AIMC utilizando a metodologia MCCG para duas temperaturas (120 e 200 K).

Nas Figuras B.5 a B.7 notamos diferenças entre as duas temperaturas, o que sugere que para a temperatura mais baixa o sistema não acessa todo o espaço de fase de configurações do trímero.

Figura B.5: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio para o trímero de água, obtidas via simulação MCCG com $T = 120$ e 200 K .

Figura B.6: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e os de hidrogênio para o trímero de água, obtidas via simulação MCGG com $T = 120$ e 200 K.

Figura B.7: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de hidrogênio para o trímero de água, obtidas via simulação MCGG com $T = 120$ e 200 K.

B.3.3 Efeitos da correção de van der Waals

Nas Figuras B.8 e B.9 mostramos as funções de distribuição dos comprimentos das ligações entre os átomos de oxigênio e hidrogênio e entre os átomos de hidrogênio, respectivamente, para as simulações com o trímero, incluindo os casos com a correção de van der Waals. Nestas figuras podemos observar que existem diferenças entre as distribuições obtidas com o BLYP e quando a correção de vdW é considerada.

Figura B.8: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e de hidrogênio para o trímero, obtidas via simulações AIMC utilizando o funcional BLYP (com e sem correção de vdW), nas metodologias de monômeros rígidos e MCCG.

Figura B.9: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de hidrogênio para o trímero, obtidas via simulações AIMC utilizando o funcional BLYP (com e sem correção de vdW), nas metodologias de monômeros rígidos e MCCG.

Apêndice C

Material suplementar do Capítulo 7

C.1 Simulações *ab initio* Monte Carlo

As figuras C.1 a C.4 ilustram as funções de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio e entre os de oxigênio e hidrogênio para as duas temperaturas consideradas ($T = 300$ e 440 K). Nessas figuras também incluímos os resultados da AIMD e experimentais [116] (obtidos a $T = 300$ K).

Figura C.1: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de hidrogênio para água líquida a $T = 300$ K obtidas com as simulações AIMC (rígido e MCGG), AIMD e resultados experimentais.

Figura C.2: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de hidrogênio para água líquida a $T = 440$ K obtidas com as simulações AIMC (rígido e MCGG), AIMD e resultados experimentais.

Figura C.3: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio para água líquida a $T = 300$ K obtidas com as simulações AIMC (rígido e MCGG), AIMD e resultados experimentais.

Figura C.4: Funções de distribuição dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio para água líquida a $T = 440$ K obtidas com as simulações AIMC (rígido e MCGG), AIMD e resultados experimentais.

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] R. Car e M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [5] R. N. Barnett e U. Landman. *Phys. Rev. B* **48**, 2081 (1993).
- [6] L. S. Pedroza. Master's thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2006).
- [7] L. S. Pedroza e A. J. R. da Silva. *Phys. Rev. B* **75**, 245331 (2007).
- [8] M. Born e J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [9] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover, Mineola, (1996).
- [10] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926).
- [11] E. Fermi. *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [12] P. Hohenberg e W. Kohn. *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).

-
- [13] W. Kohn e L. J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [14] C.-O. Almbladh e U. von Barth. *Phys. Rev. B* **31**, 3231 (1985).
- [15] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, Belmont, USA, (1975).
- [16] J. P. Perdew e A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [17] D. M. Ceperley e B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [18] S.-K. Ma e K. A. Brueckner. *Phys. Rev.* **165**, 18 (1968).
- [19] D. C. Langreth e J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [20] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, (2004).
- [21] S. Kurth, J. P. Perdew e P. Blaha. *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889 (1999).
- [22] J. P. Perdew e Y. Wang. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [23] C. Lee, Y. Wang e R. G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [25] A. D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [26] E. H. Lieb e S. Oxford. *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 427 (1981).
- [27] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao e J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **69**, 075102 (2004).
- [28] R. Armiento e A. E. Mattsson. *Phys. Rev. B* **72**, 085108 (2005).
- [29] A. E. Mattsson e R. Armiento. *Phys. Rev. B* **79**, 155101 (2009).

- [30] A. E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse, J. M. Wills e T. R. Mattsson. *J. Chem. Phys.* **128**, 084714 (2008).
- [31] Z. Wu e R. E. Cohen. *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [32] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou e K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [33] J. P. Perdew e S. Kurth. *Density Functionals: Theory and Applications*, volume 500.
- [34] M. M. Odashima, K. Capelle e S. B. Trickey. *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 798 (2009).
- [35] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon e D. Sanchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [36] N. Troullier e J. L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [37] M. Odashima e K. Capelle. *J. Chem. Phys.* **127**, 054106 (2007).
- [38] Y. Zhao e D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* **128**, 184109 (2008).
- [39] M. M. Odashima e K. Capelle. *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2428 (2008).
- [40] E. Rasanen, S. Pittalis, K. Capelle e C. R. Proetto. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206406 (2009).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka e J. Luitz. *WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [42] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, L. S. Pedroza, A. J. R. da Silva, M. M. Odashima e K. Capelle. *Phys. Rev. B* **81**, 125136 (2010).

- [43] B. J. Lynch e D. G. Truhlar. *J. Phys. Chem. A* **107**, 8996 (2003).
- [44] A. St-Amant e D. R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.* **169**, 387 (1990).
- [45] M. E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. Koester, L. G. M. Pettersson, E. Proynov, A. St-Amant, D. R. Salahub, S. Chrétien, H. Duarte, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Lebouef, V. Malkin, O. Malkina, M. Nyberg, L. Pedocchi, F. Sim e A. Vela. *DEMON-KS version 3.5*. DEMON software, (1998).
- [46] J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [47] S. K. Ghosh e R. G. Parr. *Phys. Rev. A* **34**, 785 (1986).
- [48] A. D. Becke e M. R. Roussel. *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
- [49] T. van Voorhis e G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- [50] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan e P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [51] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov e G. E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [52] V. N. Staroverov J. P. Perdew, J. Tao e G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **120**, 6898 (2004).
- [53] J. Tao e J. P. Perdew. *J. Chem. Phys.* **122**, 114102 (2005).
- [54] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao e J. P. Perdew. *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
- [55] M. Cafiero e C. Gonzalez. *Phys. Rev. A* **71**, 042505 (2005).
- [56] M. P. Lima, L. S. Pedroza, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, D. Vieira, H. J. P. Freire e K. Capelle. *J. Chem. Phys.* **126**, 144107 (2007).

- [57] N. M. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [58] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky e W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, New York, (2003).
- [59] M. W. Mahoney e W. L. Jorgensen. *J. Chem. Phys.* **112**, 8910 (2000).
- [60] M. Allesch, E. Schwegler, F. Gygi e G. Galli. *J. Chem. Phys.* **120**, 5192 (2004).
- [61] J. M. Martinez, J. Hernández-Cobos, H. Saint-Martin e R. R. Pappalardo. *J. Chem. Phys.* **112**, 2339 (2000).
- [62] Y. Wu, H. L. Tepper e G. A. Voth. *J. Chem. Phys.* **124**, 024503 (2006).
- [63] L. X. Dang e B. M. Pettitt. *J. Phys. Chem.* **91**, 3349 (1987).
- [64] K. Leung e S. B. Rempe. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2153 (2006).
- [65] B. Hess, H. Saint-Martin e H. J. C. Berendsen. *J. Chem. Phys.* **116**, 9602 (2002).
- [66] D. Marx e M. Parrinello. *J. Chem. Phys.* **104**, 4077 (1996).
- [67] E. Hobi, A. Fazzio e A. J. R. da Silva. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056104 (2008).
- [68] K. Pfeilsticker, A. Lotter, C. Peters e H. Bosch. *Science* **300**, 2078 (2003).
- [69] T. R. Dyke, K. M. Mack e J. S. Muentner. *J. Chem. Phys.* **66**, 498 (1977).
- [70] N. Pugliano e R. J. Saykally. *Science* **257**, 1937 (1992).
- [71] J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser e R. J. Saykally. *Science* **271**, 59 (1996).
- [72] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory e D. C. Clary. *Nature* **381**, 501 (1996).

-
- [73] T. Salmi, H. G. Kjaergaard e L. Halonen. *J. Phys. Chem. A* **113**, 9124 (2009).
- [74] M. A. Floriano, D. D. Klug, E. Whalley, E. C. Svensson, V. F. Sears e E. D. Hallman. *Nature* **329**, 821 (1987).
- [75] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai e Y. Katsumoto. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3005 (2005).
- [76] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein e L. S. Rothman. *J. Chem. Phys.* **59**, 2254 (1973).
- [77] P. L. Silvestrelli e M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3308 (1999).
- [78] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown e R. J. Saykally. *Science* **275**, 814 (1997).
- [79] R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia e V. V. Kresin. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 123401 (2006).
- [80] W. L. Jorgensen, J. D. Chandrasekhar, R. W. Madura, R. W. Impey e M. L. Klein. *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [81] F. Paesani e G. A. Voth. *J. Phys. Chem. B* **113**, 5702 (2009).
- [82] S. S. Xantheas. *J. Chem. Phys.* **102**, 4505 (1995).
- [83] W. S. Benedict, N. Gailar e E. K. Plyler. *J. Chem. Phys.* **24**, 1139 (1956).
- [84] T. R. Dyke e J. S. Muentert. *J. Chem. Phys.* **59**, 3125 (1973).
- [85] M. Sprik, J. Hutter e M. Parrinello. *J. Chem. Phys.* **105**, 1142 (1996).
- [86] X. Xiu e III W. A. Goddard. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2305 (2004).
- [87] M. E. Dunn, T. M. Evans, K. N. Kirschner e G. C. Shields. *J. Phys. Chem. A* **110**, 303 (2005).

-
- [88] F. N. Keutsch, J. D. Cruzan e R. J. Saykally. *Chem. Rev.* **103**, 2533 (2003).
- [89] S. Hirabayashi e K. M. T. Yamada. *Chem. Phys. Lett.* **435**, 74 (2007).
- [90] L. S. Pedroza e A. J. R. da Silva. *J. Chem. Phys.* **128**, 104311 (2008).
- [91] M. Shiga e T. Takayanagi. *Chem. Phys. Lett.* **378**, 539 (2003).
- [92] Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, D. R. Haefner e A. K. Soper. *J. Chem. Phys.* **112**, 9206 (2000).
- [93] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren e J. Hermans, editores. *Intermolecular Forces*. B. Pullman, (1981).
- [94] I-C. Lin, A. P. Seitsonen, M. D. Coutinho-Neto, I. Tavernelli e U. Rothlisberger. *J. Phys. Chem. B* **113**, 1127 (2009).
- [95] P. L. Silvestrelli. *Chem. Phys. Lett.* **475**, 285 (2009).
- [96] B. Santra, A. Michaelides, M. Fuchs, A. Tkatchenko, C. Filippi e M. Scheffler. *J. Chem. Phys.* **129**, 194111 (2008).
- [97] M. P. Lima, A. Fazzio e A. J. R. da Silva. *Phys. Rev. B* **79**, 153401 (2009).
- [98] M. P. Lima. *Desenvolvimentos nas aplicações da DFT em materiais nanoestruturados*. Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2010).
- [99] W. F. Kuhs e M. S. Lehmann. *J. Phys. Colloq.* , 3 (1987).
- [100] G. F. Reiter, J. Mayers e P. Platzman. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 135505 (2002).
- [101] D. Kang, J. Dai, Y. Hou e J. Yuan. *J. Chem. Phys.* **133**, 014302 (2010).
- [102] F. Huiskens, M. Kaloudis e A. Kulcke. *J. Chem. Phys.* **104**, 17 (1996).

-
- [103] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch e J. Sadlej. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2578 (1998).
- [104] J. Kim e K. S. Kim. *J. Chem. Phys.* **109**, 5886 (1998).
- [105] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. A. Naslund, T. K. Hirsch, L. Ojamae, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson e A. Nilsson. *Science* **304**, 995 (2004).
- [106] A. H. Narten e H. A. Levy. *J. Chem. Phys.* **55**, 2263 (1971).
- [107] A. K. Soper e M. G. Phillips. *Chem. Phys.* **107**, 47 (1986).
- [108] A. K. Soper, F. Bruni e M. A. Ricci. *J. Chem. Phys.* **106**, 247 (1997).
- [109] D. Prendergast e G. Galli. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 215502 (2006).
- [110] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen e R. J. Saykally. *Science* **306**, 851 (2004).
- [111] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter e M. Parrinello. *Science* **291**, 2121 (2001).
- [112] J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi e G. Galli. *J. Chem. Phys.* **120**, 300 (2004).
- [113] S. Yoo, X. C. Zeng e S. S. Xantheas. *J. Chem. Phys.* **130**, 221102 (2009).
- [114] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik e M. Parrinello. *J. Chem. Phys.* **122**, 014515 (2005).
- [115] M. V. Fernandez-Serra e E. Artacho. *J. Chem. Phys.* **121**, 11136 (2004).
- [116] A. K. Soper. *Chem. Phys.* **258**, 121 (2000).

-
- [117] D. A. Schmidt e K. Miki. *J. Phys. Chem. A* **111**, 10119 (2007).
- [118] J. E. Bertie e Z. Lan. *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996).
- [119] Q. Sun. *J. Chem. Phys.* **132**, 054507 (2010).
- [120] S. J. Chakravorty, S. R. Gwaltney, E. R. Davidson, F. A. Parpia e C. F. Fischer. *Phys. Rev. A* **47**, 3649 (1993).
- [121] S. J. Chakravorty e E. Clementi. *Phys. Rev. A* **39**, 2290 (1989).