

# **Química Quântica para Moléculas e Sólidos**

**Notas de aula e aplicações computacionais**

Prof. Elvis do A. Soares

# Table of contents

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Apresentação</b>                                         | <b>7</b>  |
| <b>Prefácio</b>                                             | <b>8</b>  |
| <b>I Fundamentos da Mecânica Quântica</b>                   | <b>9</b>  |
| <b>1 Bases experimentais e teóricas da Química Quântica</b> | <b>10</b> |
| 1.1 Radiação de Corpo Negro e Max Planck . . . . .          | 10        |
| 1.2 Efeito Fotoelétrico e Albert Einstein . . . . .         | 11        |
| 1.3 Descoberta do Núcleo Atômico e Rutheford . . . . .      | 11        |
| 1.4 Espectro Atômico e Niels Bohr . . . . .                 | 11        |
| 1.5 Dualidade Onda-Partícula e Louis de Broglie . . . . .   | 12        |
| 1.6 Princípio da Incerteza e Werner Heisenberg . . . . .    | 13        |
| 1.7 Função de Onda e Erwin Schrödinger . . . . .            | 15        |
| <b>2 Postulados da mecânica quântica</b>                    | <b>18</b> |
| I. Estado quântico. . . . .                                 | 18        |
| II. Observáveis. . . . .                                    | 19        |
| III. Resultados possíveis de uma medida. . . . .            | 19        |
| IV. Probabilidade de uma medida. . . . .                    | 20        |
| V. Estado após a medida. . . . .                            | 20        |
| VI. Evolução temporal. . . . .                              | 21        |
| <b>3 Fundamentos Matemáticos da MQ</b>                      | <b>22</b> |
| <b>4 Equação de Schroedinger e suas aplicações</b>          | <b>23</b> |
| <b>II Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas</b>        | <b>24</b> |
| <b>5 Sistemas de 2 elétrons</b>                             | <b>25</b> |
| 5.1 Átomo de Hélio . . . . .                                | 25        |
| 5.2 Hamiltoniano eletrônico . . . . .                       | 26        |
| 5.3 Aproximação de elétrons independentes . . . . .         | 27        |
| 5.3.1 1ª tentativa de solução . . . . .                     | 28        |

|          |                                                 |           |
|----------|-------------------------------------------------|-----------|
| 5.3.2    | 2ª tentativa de solução:                        | 31        |
| 5.4      | Molécula de Hidrogênio                          | 31        |
| <b>6</b> | <b>Método de Hartree-Fock</b>                   | <b>32</b> |
| 6.1      | Problema Geral de Muitos Elétrons               | 32        |
| 6.2      | Método de Hartree-Fock                          | 33        |
| 6.3      | Determinante de Slater                          | 34        |
| 6.4      | Regras de Slater-Condon                         | 34        |
| 6.5      | Equações de Hartree-Fock                        | 35        |
| 6.6      | Método auto-consistente                         | 38        |
| 6.7      | Energia Total                                   | 44        |
| 6.8      | Densidade Eletrônica                            | 45        |
| 6.9      | Correlação Eletrônica                           | 46        |
| 6.9.1    | Correlação dinâmica e estática                  | 47        |
| 6.9.2    | Métodos pós-Hartree-Fock                        | 48        |
| <b>7</b> | <b>Teoria do funcional da densidade</b>         | <b>50</b> |
| 7.1      | Teoremas de Hohenberg-Kohn                      | 51        |
| 7.1.1    | Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn              | 51        |
| 7.1.2    | Segundo teorema de Hohenberg-Kohn               | 52        |
| 7.1.3    | Propriedades                                    | 55        |
| 7.2      | Método de Kohn-Sham                             | 56        |
| 7.3      | Método Auto-Consistente                         | 59        |
| 7.4      | Energia Total                                   | 60        |
| 7.5      | Funcionais de troca e correlação                | 61        |
| 7.5.1    | Aproximação da densidade local (LDA)            | 62        |
| 7.5.2    | Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)     | 62        |
| 7.5.3    | Aproximações Meta-Generalizadas (meta-GGA)      | 64        |
| 7.5.4    | Funcionais Híbridos                             | 64        |
| 7.5.5    | Vantagens e Desvantagens                        | 65        |
| 7.6      | Funcionais modernos e interações de dispersão   | 66        |
| 7.6.1    | Funcionais híbridos com separação de alcance    | 66        |
| 7.6.2    | Interações de dispersão                         | 67        |
| 7.6.3    | Correções DFT-D                                 | 67        |
| 7.6.4    | Funcionais de correlação não local              | 68        |
| 7.6.5    | Funcionais duplos híbridos                      | 69        |
| 7.7      | Seleção de Funcionais                           | 69        |
| <b>8</b> | <b>Conjuntos de bases</b>                       | <b>71</b> |
| 8.1      | Base de orbitais de Slater (STO)                | 71        |
| 8.2      | Base de orbitais gaussianos (GTO)               | 72        |
| 8.3      | Base de orbitais gaussianos contraídos (CGF)    | 72        |
| 8.4      | Base de orbitais estilo Pople (STO- <i>n</i> G) | 73        |

|       |                                                                                    |    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.5   | Base de orbitais split valence . . . . .                                           | 74 |
| 8.6   | Bases polarizadas e difusas . . . . .                                              | 75 |
| 8.7   | Famílias modernas de conjuntos de base . . . . .                                   | 75 |
| 8.7.1 | Conjuntos de base de Ahlrichs e família def2 . . . . .                             | 75 |
| 8.7.2 | Bases consistentes com correlação . . . . .                                        | 76 |
| 8.8   | Equações de Roothan-Hall ou Equações de Hartree-Fock em bases gaussianas . . . . . | 78 |
| 8.9   | Equações de Kohn-Sham em bases gaussianas . . . . .                                | 79 |
| 8.10  | Matriz Densidade . . . . .                                                         | 79 |

### III Estrutura Eletrônica de Sólidos 80

#### 9 Sólidos 81

|       |                                               |     |
|-------|-----------------------------------------------|-----|
| 9.1   | Rede cristalina . . . . .                     | 81  |
| 9.1.1 | Vetores primitivos . . . . .                  | 82  |
| 9.1.2 | Volume da célula primitiva . . . . .          | 83  |
| 9.2   | Estrutura cristalina: rede + base . . . . .   | 83  |
| 9.2.1 | Base cristalina . . . . .                     | 84  |
| 9.3   | Células unitárias . . . . .                   | 85  |
| 9.3.1 | Célula primitiva . . . . .                    | 85  |
| 9.3.2 | Célula convencional . . . . .                 | 86  |
| 9.3.3 | Célula de Wigner-Seitz . . . . .              | 86  |
| 9.4   | Redes de Bravais . . . . .                    | 87  |
| 9.4.1 | Rede cúbica simples (SC) . . . . .            | 88  |
| 9.4.2 | Rede cúbica de corpo centrado (BCC) . . . . . | 90  |
| 9.4.3 | Rede cúbica de face centrada (FCC) . . . . .  | 91  |
| 9.4.4 | Rede hexagonal . . . . .                      | 93  |
| 9.5   | Estruturas cristalinas importantes . . . . .  | 95  |
| 9.5.1 | Estrutura hexagonal compacta (HCP) . . . . .  | 95  |
| 9.5.2 | Estrutura do diamante . . . . .               | 97  |
| 9.5.3 | Estrutura do NaCl . . . . .                   | 99  |
| 9.6   | Direções e planos cristalinos . . . . .       | 100 |
| 9.6.1 | Direções cristalográficas . . . . .           | 101 |
| 9.6.2 | Planos cristalinos . . . . .                  | 102 |
| 9.6.3 | Índices de Miller . . . . .                   | 102 |
| 9.6.4 | Notação para direções e planos . . . . .      | 104 |
| 9.7   | Difração de Raios X . . . . .                 | 105 |
| 9.7.1 | Condição de Bragg . . . . .                   | 105 |
| 9.7.2 | Espaçamento interplanar . . . . .             | 106 |
| 9.7.3 | Padrão de difração . . . . .                  | 107 |

|                                                            |            |
|------------------------------------------------------------|------------|
| <b>10 Teorema de Bloch</b>                                 | <b>108</b> |
| 10.1 Simetria de translação                                | 108        |
| 10.1.1 Operadores de translação                            | 108        |
| 10.1.2 Autovalores dos operadores de translação            | 109        |
| 10.2 Transformada de Fourier e funções periódicas          | 110        |
| 10.2.1 Funções periódicas                                  | 111        |
| 10.3 Rede recíproca                                        | 112        |
| 10.3.1 Volume da célula recíproca                          | 113        |
| 10.3.2 Planos cristalinos e rede recíproca                 | 114        |
| 10.4 Zona de Brillouin                                     | 114        |
| 10.5 Teorema de Bloch                                      | 116        |
| <b>11 DFT em Sólidos</b>                                   | <b>118</b> |
| 11.1 Base de ondas planas                                  | 119        |
| 11.2 Energia de corte                                      | 120        |
| 11.3 Pseudopotenciais                                      | 121        |
| 11.3.1 Pseudopotenciais de conservação de norma            | 123        |
| 11.3.2 Pseudopotenciais ultrasoft                          | 123        |
| 11.4 Projetor de Onda Aumentada (PAW)                      | 123        |
| 11.5 Malhas Monkhorst-Pack                                 | 124        |
| 11.5.1 Relação entre a célula real e a malha de pontos $k$ | 125        |
| 11.5.2 Convergência com relação à malha de pontos $k$      | 126        |
| 11.6 Cálculo SCF em sólidos                                | 126        |
| 11.6.1 Ocupação dos estados                                | 128        |
| 11.6.2 Convergência dos cálculos                           | 128        |
| <b>12 Estrutura Eletrônica de Sólidos</b>                  | <b>130</b> |
| 12.1 Densidade de Estados                                  | 130        |
| 12.2 Estrutura de Bandas                                   | 130        |
| 12.3 DOS projetada                                         | 130        |
| 12.4 Metais, semicondutores e isolantes                    | 130        |
| <b>IV Aplicações Computacionais</b>                        | <b>131</b> |
| <b>13 PySCF</b>                                            | <b>132</b> |
| 13.1 Instalação                                            | 132        |
| 13.2 Criando uma molécula                                  | 132        |
| 13.3 Cálculos Auto-Consistentes de Energia                 | 133        |
| 13.3.1 Cálculos de Hartree-Fock                            | 133        |
| 13.3.2 Cálculos de DFT                                     | 134        |
| 13.4 Orbitais moleculares e Densidade Eletrônica           | 134        |
| 13.4.1 Orbitais Moleculares                                | 134        |

|           |                                                                                 |            |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 13.4.2    | Densidade eletrônica . . . . .                                                  | 137        |
| 13.4.3    | Potencial eletrostático molecular . . . . .                                     | 137        |
| <b>14</b> | <b>VASP</b>                                                                     | <b>139</b> |
| 14.1      | Instalação no Linux . . . . .                                                   | 139        |
| 14.2      | Instalação no Windows 11 . . . . .                                              | 142        |
| 14.3      | Instalação do ASE . . . . .                                                     | 142        |
| 14.4      | Configuração do ASE com o VASP . . . . .                                        | 143        |
| 14.5      | Criando uma molécula com o ASE . . . . .                                        | 143        |
| 14.6      | Cálculos Auto-Consistentes de Energia no VASP com o ASE . . . . .               | 144        |
| 14.7      | Orbitais moleculares e Densidade Eletrônica . . . . .                           | 145        |
| 14.7.1    | Orbitais moleculares . . . . .                                                  | 145        |
| 14.7.2    | Densidade eletrônica . . . . .                                                  | 147        |
| 14.8      | Criando um Sólido cristalino com ASE . . . . .                                  | 147        |
| 14.9      | Calculando a energia total de um sólido cristalino com o VASP e o ASE . . . . . | 149        |
| 14.10     | Densidade eletrônica de um sólido cristalino . . . . .                          | 151        |
| <b>15</b> | <b>Otimização de Geometrias</b>                                                 | <b>153</b> |
| 15.1      | Cálculo de forças e gradientes . . . . .                                        | 153        |
| 15.2      | Otimização de geometria de moléculas usando PySCF . . . . .                     | 154        |
| 15.2.1    | Modificando a geometria de uma molécula manualmente . . . . .                   | 154        |
| 15.2.2    | Otimizando com o módulo <i>geometric</i> do PySCF . . . . .                     | 154        |
| 15.3      | Otimização de geometria de moléculas usando VASP e ASE . . . . .                | 157        |
| 15.4      | Cálculo de tensões . . . . .                                                    | 159        |
| 15.5      | Otimização de geometria de sólidos usando VASP e ASE . . . . .                  | 159        |
| <b>16</b> | <b>Cálculos de Interações entre Moléculas</b>                                   | <b>163</b> |
| 16.1      | Cálculos de Interações Moleculares usando PySCF . . . . .                       | 163        |
| 16.2      | Cálculos de Interações Moleculares usando VASP . . . . .                        | 165        |
| <b>17</b> | <b>Cálculos de Adsorção</b>                                                     | <b>166</b> |
| <b>18</b> | <b>Cálculos de vibrações e espectros vibracionais</b>                           | <b>167</b> |
| <b>19</b> | <b>Cálculos termodinâmicos</b>                                                  | <b>168</b> |
| 19.1      | Calor específico . . . . .                                                      | 168        |
| 19.2      | Energia livre de Helmholtz . . . . .                                            | 168        |
|           | Energia livre de Gibbs . . . . .                                                | 168        |

# **Apresentação**

Este livro reúne notas de aula, exemplos computacionais e materiais de apoio para o curso de COQ875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos do PEQ/COPPE/UFRJ.

O objetivo é apresentar os fundamentos da mecânica quântica aplicada a átomos, moléculas e sólidos, combinando teoria, exercícios e exemplos computacionais em Python.

# Prefácio

Estas notas estão em desenvolvimento contínuo.

O material será expandido gradualmente com capítulos teóricos, notebooks computacionais, exercícios e aplicações em estrutura eletrônica.



## **Part I**

# **Fundamentos da Mecânica Quântica**

# 1 Bases experimentais e teóricas da Química Quântica

“The more important fundamental laws and facts of physical science have all been discovered, and these are so firmly established that the possibility of their ever being supplanted in consequence of new discoveries is exceedingly remote.”

— Albert A. Michelson, 1896<sup>1</sup>

Uma série de experimentos realizados entre o final do século XIX e o início do século XX modificou profundamente os conceitos fundamentais da física. Esses experimentos revelaram limitações da física clássica na descrição da interação entre radiação e matéria em escalas microscópicas, abrindo caminho para o desenvolvimento da mecânica quântica.

## 1.1 Radiação de Corpo Negro e Max Planck

A ideia é que em um corpo negro toda a radiação incidente é absorvida e a radiação emitida por esse corpo deve ser uma função apenas da temperatura do corpo, tal que,

$$\frac{d\epsilon}{d\nu} = \frac{d\epsilon}{d\nu}(\nu, T)$$

é a densidade de energia numa dada faixa de frequência ao redor de  $\nu$  para um corpo a uma dada temperatura.

O trabalho de Lord Rayleigh and J.H. Jeans introduziu a partir da teoria eletromagnética clássica a lei dada por

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T. \quad (1.1)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz e  $k_B$  a constante de Boltzmann. A Equation 1.1 reproduz os dados experimentais em baixas frequências, mas diverge no limite de altas frequências. A lei de Rayleigh-Jeans prevê que a densidade de energia irradiada diverge com  $\nu^2$ , um fenômeno conhecido como **catástrofe do ultra-violeta**.

---

<sup>1</sup>Falsamento atribuída a Lord Kelvin.

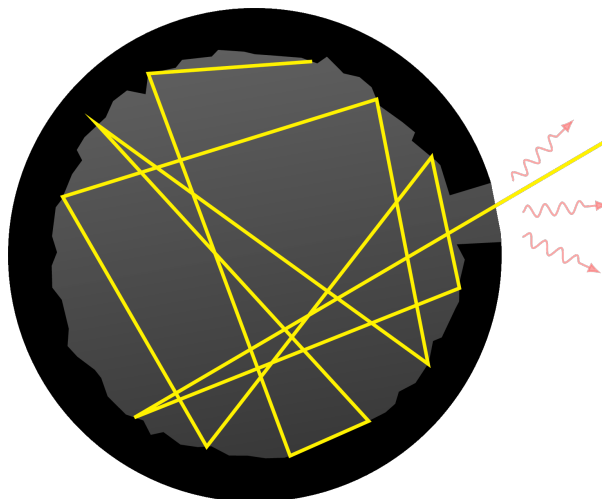


Figure 1.1: Representação conceitual de um corpo negro.

Não há nenhum erro na derivação da lei de Rayleigh-Jeans de acordo com a física da época, faltavam novos ingredientes físicos no problema!

A lei do deslocamento de Wien (Wien 1894), proposta empiricamente em 1894, estabelecia que o comprimento de onda  $\lambda_{\max}$  na qual a emissividade era máxima é dado por

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m.K}$$

Baseado nessa ideia, Planck em 1901 (Planck 1901) introduziu a lei de estados dada por

$$\frac{d\epsilon}{d\nu}(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1},$$

onde  $h$  é a constante de Planck.

## 1.2 Efeito Fotoelétrico e Albert Einstein

1905

## 1.3 Descoberta do Núcleo Atômico e Rutheford

## 1.4 Espectro Atômico e Niels Bohr

Em 1915, Niels Bohr propôs um modelo atômico em que os elétrons orbitam o núcleo atômico sem emitir radiação pois existem estados estacionários em que a energia do átomo é constante.

Bohr explicou que os elétrons podem ser deslocados para níveis mais altos de energia com a absorção de *quantum* de energia na forma de um fóton. Quando um elétron retorna a um nível mais baixo de energia, o átomo emite um fóton com novo *quantum* de energia.

1913

## 1.5 Dualidade Onda-Partícula e Louis de Broglie

As ideias de Planck e Einstein trouxeram uma visão dual da luz, ora como onda, ora como partícula. Entre 1923 e 1924, Louis de Broglie (Broglie 1923, 1924) formulou uma hipótese que a matéria poderia ter uma dualidade onda-partícula também, ou seja, um elétron poderia se comportar como onda também.



Figure 1.2: Louis de Broglie (Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Louis\\_de\\_Broglie](https://pt.wikipedia.org/wiki/Louis_de_Broglie)).

De Broglie deduziu, a partir da relação de Planck,

$$E = h\nu,$$

e da relatividade de Einstein, que o momento linear de uma partícula estaria relacionado ao seu comprimento de onda pela expressão

$$p = \frac{h}{\lambda},$$

ou, de forma equivalente,

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $p$  é o momento linear da partícula e  $\lambda$  é o comprimento de onda associado à matéria.

Essa relação ficou conhecida como **relação de de Broglie**. Ela indica que o comportamento ondulatório não é exclusivo da radiação eletromagnética, mas também pode ser atribuído

a partículas materiais. Para objetos macroscópicos, o comprimento de onda de de Broglie é extremamente pequeno, tornando seus efeitos ondulatórios praticamente imperceptíveis. Hoje sabemos que, para partículas microscópicas, como elétrons, prótons e nêutrons, esse comprimento de onda pode ser comparável às dimensões atômicas, permitindo a observação de fenômenos de interferência e difração.

Em 1927, experimentos (Thomson and Reid 1927; Davisson and Germer 1927) envolvendo difração de elétrons em sólidos comprovaram que a matéria pode ter um comportamento ondulatório assim como o raio-X e outros fenômenos eletromagnéticos. A Figure 1.3 mostra a comparação entre padrões de difração de elétrons e de raios-X em níquel sólido.

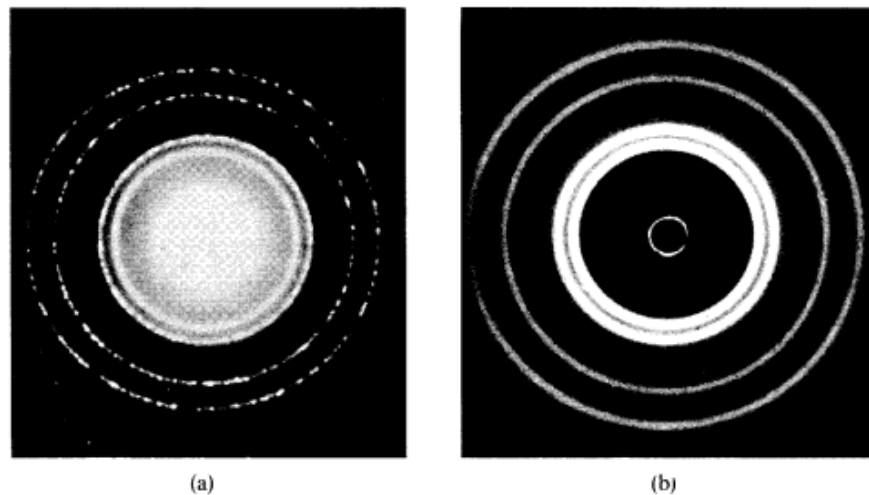


Figure 1.3: Padrões de difração produzidos por Ni sólido. (a) Difração de elétrons, com  $\lambda = 0.0037$  nm; (b) difração de raios-X, com  $\lambda = 0.154$  nm.

Em 1929, de Broglie é agraciado com o prêmio Nobel após a descoberta experimental do comportamento ondulatório da matéria.

## 1.6 Princípio da Incerteza e Werner Heisenberg

A dualidade onda-partícula trouxe consequências profundas para a descrição do movimento de partículas microscópicas. Na mecânica clássica, uma partícula pode, em princípio, ter sua posição e seu momento linear determinados simultaneamente com precisão arbitrária. Entretanto, na mecânica quântica, essa ideia deixa de ser válida.

Em 1925, Werner Heisenberg publicou o artigo conhecido como *Umdeutung* (Heisenberg 1925), considerado um dos trabalhos fundadores da mecânica quântica matricial. Nesse trabalho,



Figure 1.4: Werner Heisenberg (Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Werner\\_Heisenberg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Werner_Heisenberg)).

Heisenberg propôs formular a mecânica quântica usando apenas grandezas observáveis, como frequências e intensidades espectrais, evitando conceitos clássicos não observáveis, como órbitas eletrônicas bem definidas.

Em 1927, Heisenberg formulou o **princípio da incerteza** (Heisenberg 1927), segundo o qual existem pares de grandezas físicas que não podem ser conhecidos simultaneamente com precisão arbitrária. O exemplo mais importante envolve a posição  $x$  e o momento linear  $p_x$  de uma partícula. A relação de incerteza é escrita como

$$\Delta x, \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2},$$

onde  $\Delta x$  representa a incerteza na posição,  $\Delta p_x$  representa a incerteza no momento linear na direção  $x$ , e

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

é a constante de Planck reduzida.

Essa relação não deve ser interpretada apenas como uma limitação dos instrumentos de medida. Ela expressa uma característica fundamental da natureza quântica. Quanto mais precisamente se conhece a posição de uma partícula, maior será a incerteza associada ao seu momento linear, e vice-versa.

Uma forma intuitiva de compreender esse resultado está relacionada ao caráter ondulatório da matéria. Uma onda com comprimento de onda bem definido está associada a um momento bem definido, pela relação de de Broglie. Porém, uma onda perfeitamente definida no espaço não está localizada em uma região finita. Para localizar uma partícula em uma pequena região do espaço, é necessário construir um pacote de ondas, isto é, uma superposição de várias

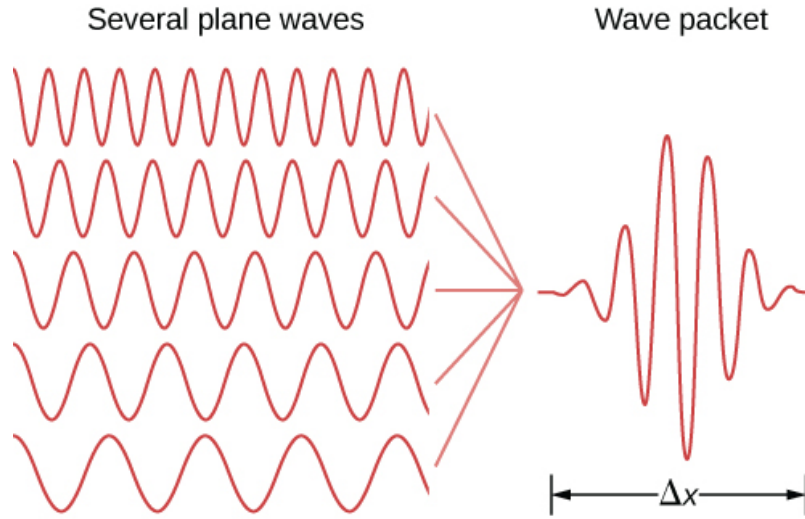


Figure 1.5: O princípio da incerteza de Heisenberg.

ondas com diferentes comprimentos de onda, conforme ilustrado na Figure 1.5. Como cada comprimento de onda corresponde a um valor de momento, a localização espacial da partícula implica uma dispersão nos possíveis valores de momento.

Assim, o princípio da incerteza mostra que a mecânica quântica não descreve partículas microscópicas por trajetórias bem definidas, como ocorre na mecânica clássica. Em vez disso, a descrição quântica envolve probabilidades, amplitudes de onda e limites fundamentais para a determinação simultânea de certas grandezas físicas.

## 1.7 Função de Onda e Erwin Schrödinger

A hipótese de de Broglie indicava que partículas materiais poderiam apresentar comportamento ondulatório. A questão fundamental passou então a ser: qual equação descreve essa onda associada à matéria?

Em 1926, Erwin Schrödinger formulou uma equação capaz de descrever a evolução da onda associada a uma partícula quântica (Schrödinger 1926). Essa equação, conhecida como **equação de Schrödinger**, tornou-se uma das bases matemáticas da mecânica quântica.

Para uma partícula de massa  $m$  sujeita a um potencial  $V(\mathbf{r}, t)$ , a equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t),$$



Figure 1.6: Erwin Schrödinger (Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Erwin\\_Schr%C3%B6dinger](https://pt.wikipedia.org/wiki/Erwin_Schr%C3%B6dinger))

onde  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  é a **função de onda** da partícula,  $i$  é a unidade imaginária,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $m$  é a massa da partícula e  $V(\mathbf{r}, t)$  é a energia potencial.

A função de onda contém toda a informação acessível sobre o estado quântico do sistema. Entretanto, ela não é, em geral, uma grandeza diretamente observável. A interpretação física da função de onda foi proposta por Max Born[<sup>BORNQuantumMechanicsCollision1926</sup>], segundo a qual o módulo ao quadrado da função de onda está relacionado à probabilidade de encontrar a partícula em uma determinada região do espaço:

$$\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t).$$

Assim,  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  representa uma **densidade de probabilidade**. A probabilidade de encontrar a partícula em um pequeno volume  $d\tau$  em torno da posição  $\mathbf{r}$  é dada por

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau.$$

Para que essa interpretação probabilística seja válida, a função de onda deve satisfazer a condição de normalização:

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1.$$

Essa condição expressa o fato de que a partícula deve ser encontrada em algum lugar do espaço.

Quando o potencial não depende explicitamente do tempo, é possível separar a parte temporal da parte espacial da função de onda. Nesse caso, obtém-se a equação de Schrödinger independente do tempo:



$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $E$  é a energia do sistema e  $\psi(\mathbf{r})$  é a função de onda espacial. Para uma partícula em um potencial  $V(\mathbf{r})$ , o Hamiltoniano é escrito como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}).$$

A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de autovalores. Suas soluções fornecem os estados estacionários permitidos do sistema e suas respectivas energias. Essa característica explica, por exemplo, a quantização dos níveis de energia em átomos e moléculas.

Portanto, a função de onda representa uma mudança conceitual profunda em relação à mecânica clássica. Na mecânica quântica, o estado de uma partícula não é descrito por uma trajetória definida, mas por uma função matemática cuja interpretação está associada à probabilidade de ocorrência dos resultados de uma medida.

## 2 Postulados da mecânica quântica

A formulação matemática da mecânica quântica é baseada em um conjunto de postulados que definem como representar o estado de um sistema físico, como descrever grandezas observáveis, quais resultados podem ser obtidos em uma medida e como o sistema evolui no tempo.

A seguir, apresentamos uma forma simplificada dos postulados, considerando principalmente sistemas descritos por estados normalizados e observáveis com espectro discreto não degenerado.

### I. Estado quântico.

Em um instante de tempo  $t$ , o estado físico de um sistema quântico é representado por um vetor de estado

$$|\psi(t)\rangle$$

pertencente a um espaço de Hilbert complexo, denotado por  $\mathcal{H}$ .

O vetor  $|\psi(t)\rangle$  contém toda a informação acessível sobre o sistema. Em geral, considera-se que o estado está normalizado, isto é,

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1. \quad (2.1)$$

Na representação de posição, esse mesmo estado pode ser descrito por uma função de onda  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , cuja normalização é dada por

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1. \quad (2.2)$$

## II. Observáveis.

Toda quantidade física mensurável  $A$  é descrita por um operador hermitiano  $\hat{A}$  atuando no espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ .

Esse operador é chamado de **observável**. A condição de hermiticidade,

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}, \quad (2.3)$$

garante que os resultados possíveis de uma medida sejam números reais.

Exemplos importantes de observáveis são o operador posição  $\hat{x}$ , o operador momento linear  $\hat{p}_x$  e o operador energia, ou Hamiltoniano,  $\hat{H}$ .

Na representação de posição, os operadores posição e momento linear são escritos como

$$\hat{x} = x$$

e

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (2.4)$$

## III. Resultados possíveis de uma medida.

As únicas medidas possíveis da quantidade física  $A$  são os autovalores  $a_n$  do operador associado  $\hat{A}$ .

Os autovalores e autovetores de  $\hat{A}$  são definidos pela equação de autovalores

$$\hat{A} |a_n\rangle = a_n |a_n\rangle, \quad (2.5)$$

onde  $|a_n\rangle$  é o autovetor associado ao autovalor  $a_n$ .

Assim, ao medir a grandeza  $A$ , o resultado obtido deve necessariamente ser um dos valores permitidos  $a_n$ .

## IV. Probabilidade de uma medida.

Quando medimos a quantidade física  $A$  em um sistema preparado no estado  $|\psi\rangle$ , a probabilidade de obter o autovalor  $a_n$  é dada por

$$P(a_n) = |\langle a_n | \psi \rangle|^2. \quad (2.6)$$

Essa expressão é conhecida como **regra de Born**.

O termo  $\langle a_n | \psi \rangle$  representa a amplitude de probabilidade de encontrar o sistema no autoestado  $|a_n\rangle$ . O módulo ao quadrado dessa amplitude fornece a probabilidade associada ao resultado  $a_n$ .

Se o estado  $|\psi\rangle$  for escrito como uma superposição dos autoestados de  $\hat{A}$ ,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle, \quad (2.7)$$

então os coeficientes  $c_n$  são dados por

$$c_n = \langle a_n | \psi \rangle,$$

e a probabilidade de medir  $a_n$  é

$$P(a_n) = |c_n|^2. \quad (2.8)$$

## V. Estado após a medida.

Se uma medida da quantidade  $A$  for realizada e o autovalor  $a_n$  for obtido, o estado do sistema imediatamente após a medida passa a ser o autoestado correspondente a esse autovalor.

Para um espectro discreto não degenerado, essa mudança pode ser escrita como

$$|\psi\rangle \longrightarrow \frac{\langle a_n | \psi \rangle}{\sqrt{|\langle a_n | \psi \rangle|^2}} |a_n\rangle. \quad (2.9)$$

O fator

$$\frac{\langle a_n | \psi \rangle}{\sqrt{|\langle a_n | \psi \rangle|^2}}$$

é apenas uma fase global. Como fases globais não alteram o estado físico, frequentemente escrevemos simplesmente

$$|\psi\rangle \longrightarrow |a_n\rangle. \quad (2.10)$$

Esse postulado expressa a chamada **redução do estado** ou **colapso da função de onda**. Ele indica que, após a medida, uma nova medida imediata da mesma grandeza  $A$  produzirá novamente o mesmo autovalor  $a_n$ , desde que o sistema não tenha evoluído significativamente entre as duas medidas.

No caso de autovalores degenerados, o estado não colapsa necessariamente para um único autovetor, mas para a projeção de  $|\psi\rangle$  no subespaço associado ao autovalor medido.

## VI. Evolução temporal.

Na ausência de medidas, a evolução temporal do vetor de estado  $|\psi(t)\rangle$  é governada pela equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (2.11)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano, associado à energia total do sistema.

Esses postulados fornecem a estrutura conceitual e matemática da mecânica quântica. A partir deles, é possível descrever fenômenos como a quantização da energia, a dualidade onda-partícula, o princípio da incerteza, a estrutura eletrônica dos átomos e as ligações químicas.

## **3 Fundamentos Matemáticos da MQ**

## **4 Equação de Schroedinger e suas aplicações**

## **Part II**

# **Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas**



## 5 Sistemas de 2 elétrons

### 5.1 Átomo de Hélio

O átomo de hélio é constituído por um núcleo de carga  $+2e$  e dois elétrons. Considerando explicitamente o movimento do núcleo, as interações elétron-núcleo e a interação entre os dois elétrons, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como

$$\left[ \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] |\Psi\rangle = E_T |\Psi\rangle. \quad (5.1)$$

Nessa expressão,  $\hat{\mathbf{R}}$  e  $\hat{\mathbf{P}}$  representam, respectivamente, a posição e o operador momento linear do núcleo. Analogamente,  $\hat{\mathbf{r}}_i$  e  $\hat{\mathbf{p}}_i$  representam a posição e o momento linear do elétron  $i$ .

O primeiro termo corresponde à energia cinética do núcleo, enquanto os dois termos seguintes representam as energias cinéticas dos elétrons. Os dois termos atrativos correspondem às interações eletrostáticas entre o núcleo e cada elétron, e o último termo descreve a repulsão eletrostática entre os elétrons.

Para o átomo de hélio, o número atômico é  $Z = 2$ , e  $M$  representa a massa do núcleo.

O estado do sistema é descrito por uma função de onda

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R} | \Psi \rangle$$

que depende das coordenadas espaciais dos dois elétrons e do núcleo. A energia total do sistema é representada por  $E_T$ .

## 5.2 Hamiltoniano eletrônico

Podemos introduzir um sistema de coordenadas relativas ao núcleo por meio das transformações

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} - \mathbf{R} = 0, \quad (5.2)$$

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}. \quad (5.3)$$

Essa escolha corresponde a utilizar o núcleo como origem do sistema de coordenadas. Desprezando, por enquanto, as correções associadas à massa finita do núcleo, podemos separar o movimento translacional global do movimento eletrônico e escrever a função de onda total na forma

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}) &= \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R} | \Psi \rangle \\ &= C e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R} / \hbar} \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2). \end{aligned}$$

A partir deste ponto, omitiremos as linhas que identificam as coordenadas relativas. Nesse sistema de coordenadas, a equação de Schrödinger eletrônica assume a forma

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right. \quad (5.4)$$

$$\left. + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5.5)$$

onde

$$E = E_T - \frac{P^2}{2M}$$

é a energia interna do átomo, isto é, a energia total sem a contribuição associada à translação global.

O raio de Bohr é definido por

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,5292 \text{ \AA},$$

enquanto a energia de Hartree é dada por

$$1 \text{ Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \approx 27,2114 \text{ eV}.$$

Nas chamadas **unidades atômicas**, adotamos

$$\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

Consequentemente, as distâncias são medidas em unidades de  $a_0$ , e as energias são medidas em Hartree. O Hamiltoniano eletrônico do átomo de hélio pode, então, ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (5.6)$$

e pode ser decomposto na forma

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{w}_{12},$$

onde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \quad (5.7)$$

e

$$\hat{w}_{12} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (5.8)$$

Os operadores  $\hat{h}_i$  são Hamiltonianos de um elétron sujeito ao campo eletrostático do núcleo, enquanto  $\hat{w}_{12}$  descreve a interação entre os dois elétrons.

O termo de interação elétron–elétron depende simultaneamente das coordenadas  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ . Por esse motivo, a equação de Schrödinger do átomo de hélio não é separável em duas equações independentes de um elétron e não possui solução analítica exata simples.

### 5.3 Aproximação de elétrons independentes

Uma primeira aproximação consiste em supor que a função de onda espacial dos dois elétrons possa ser escrita como um produto de funções de onda de um elétron:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2). \quad (5.9)$$

Para um átomo hidrogenoide com carga nuclear  $Z$ , a função de onda normalizada do orbital  $1s$ , em unidades atômicas, é

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr}. \quad (5.10)$$

Para  $Z = 2$ , essa seria a solução exata para cada elétron do átomo de hélio caso a interação  $\hat{w}_{12}$  fosse desprezada. Entretanto, como os elétrons interagem entre si, o produto definido na Equation 5.9 constitui apenas uma aproximação para a função de onda eletrônica.

Como veremos adiante, os elétrons são férmions e, portanto, a função de onda eletrônica total deve ser antissimétrica com relação à troca das coordenadas completas dos dois elétrons. No estado fundamental do átomo de hélio, a função de onda de spin é um estado singlete antissimétrico. Consequentemente, a parte espacial da função de onda é simétrica e pode ser representada pelo produto da Equation 5.9.

### 5.3.1 1ª tentativa de solução

Na primeira aproximação, empregamos diretamente orbitais hidrogenoides com carga nuclear  $Z = 2$ . A função de onda espacial tentativa é, portanto,

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1+r_2)}. \quad (5.11)$$

Essa função está normalizada, pois é construída como o produto de dois orbitais  $1s$  normalizados:

$$\langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle = 1.$$

Como cada orbital é um autoestado do Hamiltoniano hidrogenoide com  $Z = 2$ , o valor esperado de cada Hamiltoniano de um elétron é

$$\begin{aligned} \langle \hat{h}_i \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{h}_i | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \iint \Psi^{(1)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \right) \Psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= -2 \text{ Ha.} \end{aligned}$$

O valor esperado da interação entre os elétrons é

$$\begin{aligned} \langle \hat{w}_{12} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{w}_{12} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \iint \Psi^{(1)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{5}{4} \text{ Ha.} \end{aligned}$$

Dessa forma, a energia eletrônica aproximada é

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \langle \hat{h}_1 \rangle + \langle \hat{h}_2 \rangle + \langle \hat{w}_{12} \rangle \\ &= -2 - 2 + \frac{5}{4} \\ &= -\frac{11}{4} \text{ Ha.} \end{aligned}$$

Em elétron-volts,

$$E^{(1)} = -2,75 \text{ Ha} = -74,8314 \text{ eV.}$$

Esse resultado apresenta um erro de aproximadamente 5% em relação à energia experimental do estado fundamental. O resultado é menos negativo porque a função de onda tentativa não descreve adequadamente a reorganização da densidade eletrônica provocada pela repulsão entre os elétrons.

### ! Princípio variacional

Seja  $|\Psi_0\rangle$  o estado fundamental de um Hamiltoniano  $\hat{H}$ , com energia  $E_0$ , de modo que

$$\hat{H} |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle.$$

Para qualquer função de onda tentativa normalizável  $|\psi\rangle$ , vale a desigualdade

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (5.12)$$

A igualdade é satisfeita quando  $|\psi\rangle$  pertence ao subespaço associado ao estado fundamental. Para um estado fundamental não degenerado, isso significa que  $|\psi\rangle$  deve ser proporcional a  $|\Psi_0\rangle$ .

### i Demonstração do princípio variacional

Consideremos conhecido o conjunto completo de autoestados ortonormais de  $\hat{H}$ , tal que

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle,$$

com

$$\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \text{e} \quad \sum_{n=0}^{\infty} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| = \mathbb{I}.$$

Podemos expandir uma função de onda tentativa arbitrária  $|\psi\rangle$  nessa base como

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\Psi_n\rangle, \quad \text{onde} \quad c_n = \langle \Psi_n | \psi \rangle.$$

são os coeficientes de expansão. O valor esperado da energia é, então,

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2}.$$

Subtraindo  $E_0$ , obtemos

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - E_0 = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2}.$$

Como  $E_n - E_0 \geq 0$  para todo  $n$ , o lado direito é não negativo. Logo,

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0.$$

Para um estado fundamental não degenerado, a igualdade  $\langle \hat{H} \rangle = E_0$  somente ocorrerá quando  $c_n = 0$ , para todo  $n \neq 0$ . Isto é,  $|\psi\rangle \propto |\Psi_0\rangle$ , ou seja, a função de onda tentativa é proporcional ao estado fundamental exato.

### 💡 Princípio variacional com parâmetros variacionais

Se a função de onda tentativa depender de um ou mais parâmetros variacionais, representados genericamente por  $\lambda$ , podemos escrever

$$|\psi\rangle = |\psi(\lambda)\rangle.$$

A energia variacional correspondente é

$$E(\lambda) = \frac{\langle \psi(\lambda) | \hat{H} | \psi(\lambda) \rangle}{\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle}.$$

O melhor valor do parâmetro dentro da família de funções considerada é obtido minimizando-se  $E(\lambda)$ :

$$\left. \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_*} = 0,$$

com a condição adicional

$$\left. \frac{d^2 E(\lambda)}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=\lambda_*} > 0.$$

Mesmo após a otimização, o princípio variacional continua garantindo que

$$E(\lambda_*) \geq E_0.$$

### 5.3.2 2ª tentativa de solução:

Desta forma, usando o teorema variacional podemos escrever uma função de onda tentativa baseada na Equation 5.10 mas usando uma função de 1 elétron generalizado da forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\lambda r}. \quad (5.13)$$

sendo  $\lambda$  o parâmetro variacional. Com essa função de onda temos que

$$\langle \hat{h}_i \rangle = \frac{1}{2}(\lambda^2 - 4\lambda) \quad \text{e} \quad \langle \hat{w}_{12} \rangle = \frac{5}{8}\lambda,$$

e o valor esperado do Hamiltoniano total será

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{h}_1 \rangle + \langle \hat{h}_2 \rangle + \langle \hat{w}_{12} \rangle = \lambda^2 - \frac{27}{8}\lambda$$

cujo valor ótimo do parâmetro será  $\lambda_* = 27/16 = 1.6875$ . Lembrando que  $\lambda$  tem caráter de carga do núcleo no caso de um átomo hidrogenóide, podemos dizer que esse valor de  $\lambda$  representa uma carga blindada do núcleo do átomo de He que os elétrons interagem. Nesse caso temos como valor esperado da energia  $\langle \hat{H} \rangle_* = -2.84766 \text{ Ha} = -77.4887 \text{ eV}$ , que agora nos fornece 1,8% de erro em relação ao valor experimental.

Veremos mais adiante que uma escolha melhor para a função de onda do átomo de He pode ser uma combinação de diversas funções de onda de Slater com parâmetros  $\lambda_i$  distintos.

## 5.4 Molécula de Hidrogênio

## 6 Método de Hartree-Fock

### 6.1 Problema Geral de Muitos Elétons

O caso geral de um sistema de  $M$  núcleos atômicos e  $N$  elétrons interagindo entre si pode ser tratado através da Equação de Schrodinger escrita na forma

$$\left[ \sum_{A=1}^M \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] |\Psi\rangle = E_T |\Psi\rangle$$

sendo  $Z_A$  e  $M_A$  o número atômico e a massa atômica do núcleo  $A$ , respectivamente.

Usando a **aproximação de Born-Oppenheimer**, podemos separar a dinâmica dos núcleos da dinâmica dos elétrons tal que

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \sum_e \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) \Psi_n(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (6.1)$$

onde a função eletrônica  $\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\})$  depende parametricamente do conjunto de posições dos núcleos  $\{\mathbf{R}_A\}$  e  $\Psi_n(\{\mathbf{R}_A\})$  é a função de onda dos núcleos.

A equação de Schrodinger para a parte eletrônica, *em unidades atômicas*, fica então na forma

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{\text{ele}}(\{\mathbf{R}_A\}) \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\})$$

onde  $E_{\text{ele}}(\{\mathbf{R}_A\})$  é a energia eletrônica que depende parametricamente da posição dos núcleos atômicos.

A equação de Schrodinger que representa a dinâmica dos núcleos é escrita como

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + E_{\text{ele}}(\{\mathbf{R}_A\}) \right] \Psi_n(\{\mathbf{R}_A\}) = E_T \Psi_n(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (6.2)$$



sendo  $E_T$  a energia total do sistema.

Nosso intuito é resolver a Equation 6.2 que é o problema eletrônico de diversos sistemas em Química Quântica. Em seguida, voltaremos a Equation 6.2 afim de analisar como as configurações eletrônicas das moléculas podem determinar seus estados de vibração e rotação.

## 6.2 Método de Hartree-Fock

Usando o Equation 5.12, podemos escolher uma função de onda eletrônica tentativa  $|\Psi_e\rangle$  tal que o valor esperado para o Hamiltoniano eletrônico molecular  $\hat{H}_e$  possa ser calculado como

$$E_0 \leq \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle$$

onde  $E_0$  é a energia do estado fundamental eletrônico e  $\hat{H}_e$  é o Hamiltoniano eletrônico molecular definido, a partir da Equation 6.2, como

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

onde  $\hat{h}_i$  é o operador de 1 elétron que inclui a energia cinética do elétron e a interação coulombiana elétron-núcleo, escrito na forma

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|},$$

enquanto o termo de interação elétron-elétron é dado por

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

O potencial de interação núcleo-núcleo  $V_{nn}$  dado por

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

não é incluído no Hamiltoniano eletrônico, pois ele não depende das coordenadas eletrônicas e portanto, não afeta a função de onda eletrônica. No entanto, o termo  $V_{nn}$  deve ser adicionado à energia total da molécula, como veremos mais adiante.

### 6.3 Determinante de Slater

A função de onda eletrônica de muitos elétrons  $|\Psi_e\rangle$  na base de posições e spins deve ser escrita como  $\Psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  onde  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  é uma variável que representa conjuntamente a posição  $\mathbf{r}_i$  e o spin  $\sigma_i$  do elétron  $i$ . Sabemos que tal função de onda pode ser escrita em termos do produto de funções de onda para 1 elétron,  $\psi_j(\mathbf{x}_i)$ , onde  $i$  representa o elétron e  $j$  o estado de 1 elétron, e com a condição que  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ . É comum denominarmos o conjunto  $\psi_j(\mathbf{x}_i)$  como **conjunto de spin-orbitais molecular**.

Para satisfazer o **princípio de exclusão de Pauli** devemos construir uma função de onda que seja totalmente anti-simétrica sobre permutações de 2 elétrons, tal que  $\Psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi_e(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ . Para resolver esse problema, Slater propôs que a função de onda de  $N$  elétrons seja escrita na forma de um determinante de funções de onda de 1 elétron. O **determinante de Slater** é escrito como

$$\Psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (6.3)$$

onde cada **linha** corresponde a uma coordenada eletrônica  $\mathbf{x}_i$  e cada **coluna** corresponde a um spin-orbital ocupado  $\psi_j$ . O termo  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  vem da condição de normalização da função de onda  $\Psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  dos  $N$  elétrons ( $N!$  é o número de permutações possíveis de  $N$  elétrons).

### 6.4 Regras de Slater-Condon

Usando o determinante de Slater, podemos mostrar as chamadas **regras de Slater-Condon** tal que para o operador de 1 elétron temos que

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_e \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right| \Psi_e \right\rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}_1 | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \hat{h}_1 \psi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1, \end{aligned}$$

enquanto que para o operador de interação elétron-elétron, que é um operador de 2 elétrons, temos que

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_e \left| \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi_e \right\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle \end{aligned}$$

onde, de forma geral, temos que

$$\left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi_k \psi_l \right\rangle = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2,$$

de modo que o primeiro termo da Equation 6.4 é a interação direta de Coulomb e o segundo termo é a interação de troca. Essa interação de troca não possui análogo na física clássica e tem sua origem na antissimetria da função de onda eletrônica exigida para férmions indistinguíveis

## 6.5 Equações de Hartree-Fock

Afim de encontrar os melhores spin-orbitais para determinar a energia do estado fundamental do nosso sistema, devemos utilizar o teorema variacional novamente. Como os spin-orbitais devem satisfazer a condição de ortonormalidade

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij},$$

podemos construir uma Lagrangeana na forma

$$\mathcal{L}(\{\psi_i\}) = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}),$$

onde o primeiro termo é o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico molecular sem a interação núcleo-núcleo, enquanto os termos  $\epsilon_{ij}$  são multiplicadores de Lagrange introduzidos para garantir a ortonormalidade dos spin-orbitais.

Efetuada a derivada variacional em relação a  $\langle \psi_k |$ ,

$$\frac{\delta \mathcal{L}(\{\psi_i\})}{\delta \langle \psi_k |} = 0,$$

obtemos

$$\hat{F} |\psi_k\rangle = \sum_{j=1}^N \epsilon_{kj} |\psi_j\rangle,$$

onde o operador de Fock é definido como

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N \left( \hat{J}_i - \hat{K}_i \right).$$

onde  $\hat{J}_i$  e  $\hat{K}_i$  são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca associados ao spin-orbital ocupado  $\psi_i$ .

O operador de Coulomb  $\hat{J}_i$  atua sobre um spin-orbital  $\psi_k(\mathbf{x})$  na forma

$$\hat{J}_i\psi_k(\mathbf{x}) = \left[ \int \frac{|\psi_i(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_k(\mathbf{x})$$

onde  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$  e  $\mathbf{x}' = (\mathbf{r}', \sigma')$  representam as coordenadas espacial e de spin dos elétrons.

O termo entre colchetes pode ser interpretado como o potencial coulombiano médio produzido pela distribuição eletrônica associada ao spin-orbital  $\psi_i$ . Portanto,  $\hat{J}_i$  é um operador local, pois sua atuação sobre  $\psi_k(\mathbf{x})$  resulta na multiplicação desse spin-orbital por uma função da posição.

Já o operador de troca  $\hat{K}_i$  é definido por

$$\hat{K}_i\psi_k(\mathbf{x}) = \left[ \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}')\psi_k(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_i(\mathbf{x})$$

e surge diretamente da antissimetria da função de onda eletrônica representada pelo determinante de Slater.

Ao contrário do operador de Coulomb, o operador de troca é não local, pois sua atuação sobre  $\psi_k$  depende dos valores desse spin-orbital em todas as posições  $\mathbf{r}'$ .

Dessa forma, a ação completa do operador de Fock sobre um spin-orbital pode ser escrita como

$$\hat{F}\psi_k(\mathbf{x}) = \hat{h}\psi_k(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^N \left[ \hat{J}_i\psi_k(\mathbf{x}) - \hat{K}_i\psi_k(\mathbf{x}) \right]$$

### ! Operador de troca

É importante notar que o termo de troca somente contribui entre elétrons de mesmo spin. Isso ocorre porque os spin-orbitais podem ser escritos como

$$\psi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma),$$

de modo que o termo de troca contém o produto

$$\chi_i^*(\sigma')\chi_k(\sigma').$$

Para spin-orbitais com spins diferentes, as funções de spin são ortogonais e

$$\int \chi_i^*(\sigma') \chi_k(\sigma') d\sigma' = 0.$$

Assim, o operador de troca atua apenas entre elétrons de mesmo spin.

### **i** Cancelamento de autointeração

Um resultado importante ocorre quando  $i = k$ . Nesse caso,

$$\hat{J}_i \psi_i = \hat{K}_i \psi_i,$$

de modo que

$$(\hat{J}_i - \hat{K}_i) \psi_i = 0.$$

Portanto, no método de Hartree-Fock, a contribuição de Coulomb correspondente à interação de um elétron consigo mesmo é exatamente cancelada pela contribuição de troca. Esse cancelamento elimina a autointeração eletrônica presente no termo de Hartree.

Nesse estágio, as equações de Hartree-Fock ainda não possuem a forma de um problema de autovalores simples, pois os multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$  formam uma matriz.

Como o operador de Fock é hermitiano, a matriz dos multiplicadores de Lagrange também pode ser escolhida hermitiana,

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*.$$

Dessa forma, existe uma transformação unitária dos spin-orbitais capaz de diagonalizar a matriz  $\epsilon$ . Definindo novos spin-orbitais por

$$|\psi'_i\rangle = \sum_j U_{ji} |\psi_j\rangle,$$

onde  $U$  é uma matriz unitária tal que

$$U^\dagger \epsilon U = \text{diag}(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N),$$

obtemos a forma canônica das equações de Hartree-Fock,

$$\boxed{\hat{F} |\psi'_k\rangle = \epsilon_k |\psi'_k\rangle} \quad (6.4)$$

Os spin-orbitais  $|\psi'_k\rangle$  obtidos dessa forma são denominados **spin-orbitais canônicos de Hartree-Fock**, enquanto  $\epsilon_k$  são suas respectivas energias orbitais.

Embora as equações de Hartree-Fock apareçam agora na forma de um problema de autovalores, devemos notar que o operador de Fock depende dos próprios spin-orbitais ocupados usados para construí-lo. Dessa forma, as equações devem ser resolvidas de maneira auto-consistente.

Quando os orbitais moleculares são expandidos em um conjunto finito de funções de base, como funções gaussianas,

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}),$$

as equações integro-diferenciais de Hartree-Fock podem ser transformadas em um problema matricial conhecido como **equações de Roothaan-Hall**,

$$\boxed{\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon}$$

onde  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{C}$  contém os coeficientes  $c_{\mu i}$  da expansão dos orbitais moleculares,  $\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição entre as funções de base e  $\epsilon$  é a matriz diagonal das energias orbitais. A presença da matriz  $\mathbf{S}$  ocorre porque, em geral, as funções gaussianas utilizadas como base não são ortogonais entre si. Assim, o problema de Hartree-Fock passa a ser resolvido como um problema de autovalores generalizado. Os detalhes sobre a construção, propriedades e escolha dessas funções de base serão discutidos no Chapter 8.

## 6.6 Método auto-consistente

No procedimento auto-consistente (SCF, do inglês **S**elf **C**onsistent **F**ield) é necessário decidir a forma dos orbitais e inseri-los.

Para uma molécula de camada fechada, utiliza-se normalmente o método **RHF** (*Restricted Hartree-Fock*). Nesse caso, dois elétrons de spins opostos ocupam o mesmo orbital espacial  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , de modo que os spin-orbitais são escritos como

$$\psi_{i\alpha}(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})\chi_{\alpha}(\sigma) = \varphi_i(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle$$

e

$$\psi_{i\beta}(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})\chi_{\beta}(\sigma) = \varphi_i(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle$$

Assim, cada orbital espacial ocupado contém dois elétrons com spins opostos.

## 4: Beryllium

2,2

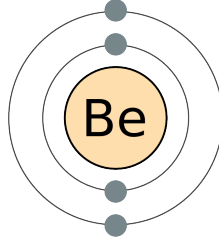


Figure 6.1: Átomo de Berílio (Be) com  $Z = 4$ .

Por exemplo, no caso do átomo de Be (berílio com  $Z = 4$ , representado na Figure 6.1), a função de onda no RHF é escrita da seguinte forma

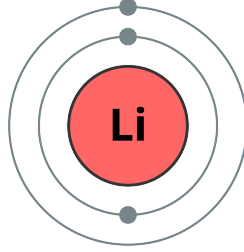
$$\Psi_{\text{RHF}}^{(\text{Be})}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3) |\downarrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_3) |\downarrow\rangle \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_4) |\uparrow\rangle & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_4) |\downarrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_4) |\uparrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_4) |\downarrow\rangle \end{vmatrix},$$

com uma redução dimensional do problema pela metade. Note que embora tenhamos 4 elétrons, temos apenas dois orbitais moleculares a serem otimizados, o 1s e o 2s.

No caso de sistemas de camada aberta, uma possibilidade é utilizar o método **ROHF** (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock*). Nesse método, os elétrons emparelhados continuam compartilhando os mesmos orbitais espaciais, enquanto os elétrons desemparelhados ocupam orbitais adicionais.

Uma vantagem importante do ROHF é que a função de onda pode ser construída como autofunção dos operadores  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$ , de modo que o estado possui um valor bem definido de spin total.

Tomando o átomo de Li (lítio com  $Z = 3$ , conforme Figure 6.2) como exemplo podemos

Figure 6.2: Átomo de Lítio (Li) com  $Z = 3$ .

escrever

$$\Psi_{\text{ROHF}}^{(\text{Li})}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3) |\downarrow\rangle & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle \end{vmatrix},$$

Uma alternativa é o método **UHF** (*Unrestricted Hartree-Fock*), no qual os elétrons com spins  $|\uparrow\rangle$  e  $|\downarrow\rangle$  podem ocupar orbitais espaciais diferentes.

No caso do átomo de Li, usado no exemplo anterior, a função de onda no UHF é definida como

$$\Psi_{\text{UHF}}^{(\text{Li})}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle & \varphi_b(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle & \varphi_c(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle \\ \varphi_a(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle & \varphi_b(\mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle & \varphi_c(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle \\ \varphi_a(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle & \varphi_b(\mathbf{r}_3) |\downarrow\rangle & \varphi_c(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle \end{vmatrix},$$

onde cada orbital molecular  $\varphi_i(\mathbf{r})$  pode ter uma energia distinta. A figura Figure 6.3 representa graficamente os três métodos descritos acima.

Essa maior liberdade variacional permite que os orbitais  $\varphi_i(\mathbf{r})$  se ajustem independentemente, o que geralmente leva a uma energia Hartree-Fock menor ou igual à obtida com uma função de onda restrita.

No entanto, essa maior flexibilidade possui uma consequência importante. A função de onda UHF é, em geral, autofunção de  $\hat{S}_z$ , mas não necessariamente de  $\hat{S}^2$ . Assim, o determinante UHF pode conter contribuições de estados com diferentes valores de spin total.



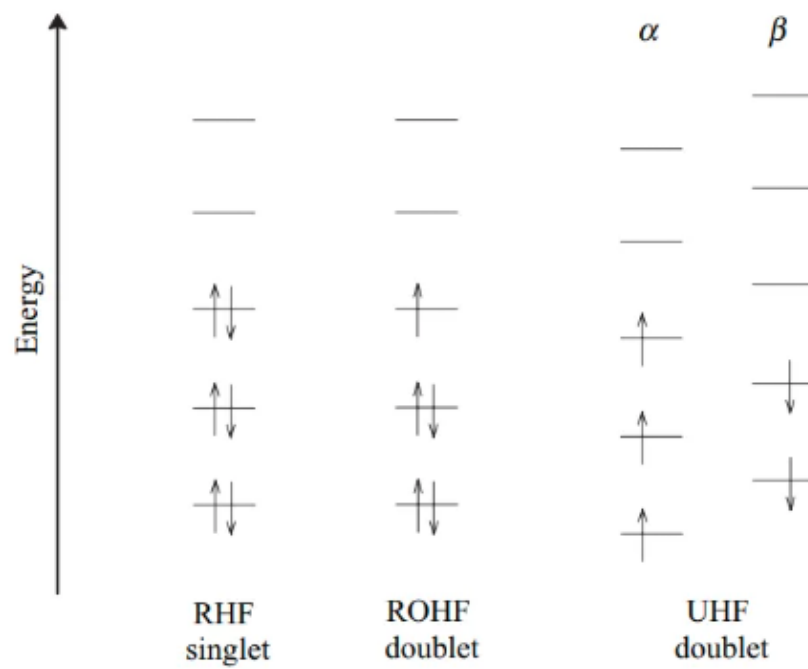


Figure 6.3: Diferença entre os métodos RHF, ROHF e UHF..

Esse fenômeno é denominado **contaminação de spin**.

A contaminação de spin pode ser avaliada através do valor esperado

$$\langle \hat{S}^2 \rangle.$$

Para um estado de spin puro com número quântico de spin  $S$ , devemos ter

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S + 1)$$

em unidades de  $\hbar^2$ .

Por exemplo, para um estado dubleto,

$$S = \frac{1}{2},$$

e portanto

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \frac{3}{4}.$$

Se um cálculo UHF para um sistema que deveria estar em um estado dubleto fornecer um valor significativamente maior que 0.75, isso indica a presença de contribuições de estados de spin mais alto na função de onda.

Assim, enquanto o ROHF preserva um estado de spin bem definido, o UHF oferece maior flexibilidade variacional ao custo da possível ocorrência de contaminação de spin.

Assim, no UHF, os orbitais moleculares  $\psi_i$  são mais flexíveis do que no RHF e no ROHF, produzindo assim resultados mais flexíveis e frequentemente com energia variacional mais baixa. No entanto, como todos os  $\psi_i$  são definidos de forma diferente, a quantidade de cálculo é o maior em comparação ao RHF e ao ROHF.

### ! Algoritmo SCF

O procedimento auto-consistente é descrito como:

1. Decida a geometria do sistema que deseja resolver:  $\{R_A\}, \{Z_A\}, N$  e defina o tipo de conjunto de base;
2. Defina o conjunto de base  $\phi_\mu$  (conforme Equation 8.1) a ser utilizado;
3. Calcule as integrais  $S_{\mu\nu}, h_{\mu\nu}, J_{\mu\nu}$  e  $K_{\mu\nu}$  usando o conjunto de base  $\phi_\mu$ ;
4. Inicialize o método com um chute inicial para a matriz densidade  $P_{\mu\nu}^{(0)}$ ;

5. Construa a matriz de Fock  $F_{\mu\nu}^{(n)}$  a partir da matriz densidade  $P_{\mu\nu}^{(n)}$ ;
6. Resolva as equações de Roothaan-Hall

$$\mathbf{F}^{(n)}\mathbf{C}^{(n+1)} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{(n+1)}\boldsymbol{\epsilon}^{(n+1)}$$

para obter novos coeficientes dos orbitais moleculares  $c_{\mu i}^{(n+1)}$ ;

7. Construa uma nova matriz densidade  $P_{\mu\nu}^{(n+1)}$  a partir dos orbitais ocupados. Para o caso RHF,

$$P_{\mu\nu}^{(n+1)} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i}^{(n+1)} c_{\nu i}^{(n+1)*}.$$

8. Calcule a nova energia eletrônica  $E^{(n+1)}$  e verifique a convergência. Por exemplo, podemos utilizar simultaneamente os critérios

$$\left| E^{(n+1)} - E^{(n)} \right| < \varepsilon_E$$

e

$$\left\| \mathbf{P}^{(n+1)} - \mathbf{P}^{(n)} \right\| < \varepsilon_P,$$

onde  $\varepsilon_E$  e  $\varepsilon_P$  são tolerâncias previamente definidas. Se ambos os critérios forem satisfeitos, o procedimento auto-consistente é considerado convergido. Caso contrário, utilize a nova matriz densidade para construir uma nova matriz de Fock e retorne ao passo 5.

9. Após a convergência, obtenha os orbitais moleculares a partir dos coeficientes  $c_{\mu i}$  e suas respectivas energias orbitais a partir de  $\epsilon_i$ .

Isso pode ser representado graficamente por um fluxograma como na [Figure 6.4](#).

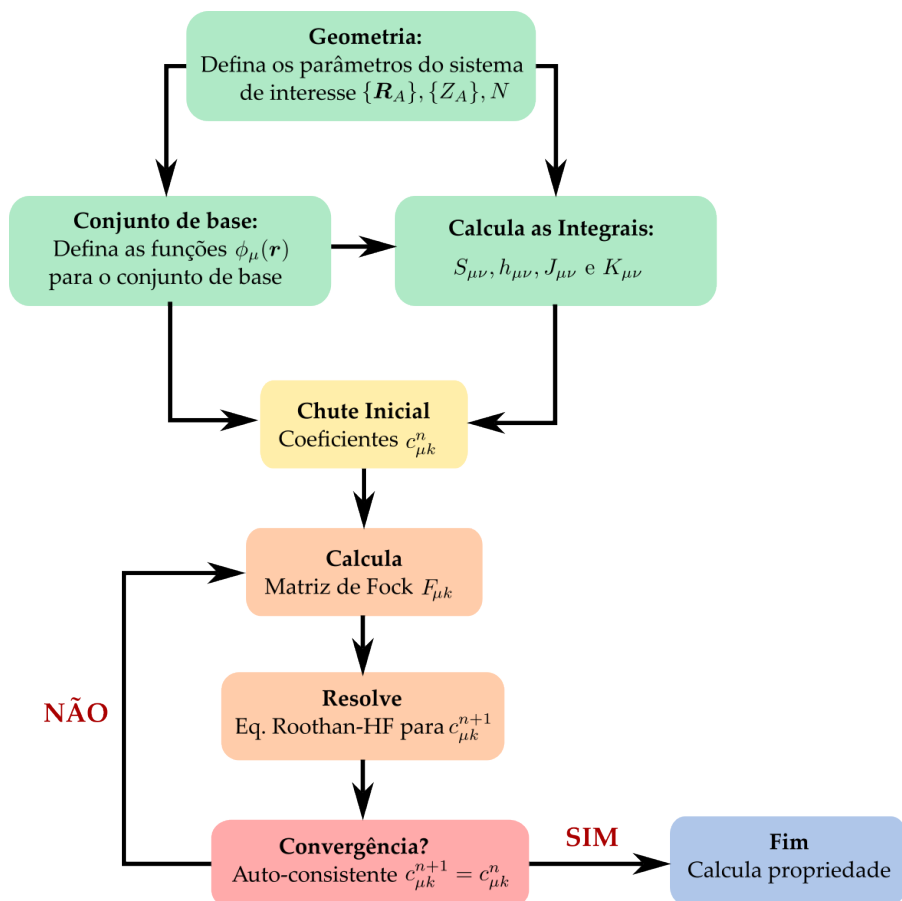


Figure 6.4: Método auto-consistente (SCF) para resolução das equações de Roothan-Hartree-Fock.

Na prática, procedimentos de mistura da matriz densidade e métodos de aceleração de convergência, como DIIS, são frequentemente utilizados para tornar o processo SCF mais estável e eficiente.

## 6.7 Energia Total

A energia eletrônica da molécula  $E_0$  não é igual a soma dos autovalores das equações de HF,  $E_0 \neq \sum_{i=1}^N \epsilon_i$ . De fato, podemos notar que

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| \hat{h} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right| \psi_i \right\rangle$$

enquanto que os autovalores de HF são obtidos da Equation 6.4 como sendo

$$\epsilon_i = \left\langle \psi_i | \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \psi_i \right\rangle$$

de tal modo que podemos escrever

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i | \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \psi_i \right\rangle$$

A energia total da molécula deve levar em conta a repulsão eletrostática entre os núcleos tal que

$$E_{\text{tot}} = E_0 + V_{nn} \quad (6.5)$$

com

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (6.6)$$

## 6.8 Densidade Eletrônica

Vamos definir o operador de densidade de 1 corpo como sendo dado por

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (6.7)$$

de modo que o valor esperado desse operador seja calculado como

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{x}^N) \left[ \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] \Psi(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N \end{aligned}$$

que pode ser resolvida usando as regras de Slater-Condon. De fato, chegamos a seguinte relação

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= N \sum_{s=-1/2}^{1/2} \int |\Psi(\mathbf{r}, s, \mathbf{x}^{N-1})|^2 d\mathbf{x}^{N-1} \\ &= N \sum_{s=-1/2}^{1/2} \int |\Psi(\mathbf{r}, s, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N, \end{aligned}$$

onde podemos notar que essa distribuição é de fato uma densidade eletrônica pois sua integral nos dá o número total de elétrons,

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

No caso UHF, onde cada orbital molecular é escrito separadamente, podemos encontrar que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

e já no caso RHF, temos uma degenerescência dupla de spin para cada orbital molecular, de modo que

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2,$$

de modo que há apenas  $N/2$  orbitais moleculares como solução das equações de HF.

## 6.9 Correlação Eletrônica

O método de Hartree-Fock aproxima a função de onda eletrônica por um único determinante de Slater,

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_i(\mathbf{x}_j)],$$

onde cada spin-orbital é escrito como

$$\psi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma).$$

Essa aproximação descreve exatamente, dentro de um único determinante, os efeitos associados à antissimetria da função de onda e, conseqüentemente, a interação de troca entre elétrons de mesmo spin. No entanto, ela não descreve completamente o movimento correlacionado dos elétrons causado pela interação coulombiana entre eles.

Fisicamente, a presença de um elétron em uma determinada região do espaço modifica a probabilidade de encontrar outros elétrons em sua vizinhança. Os elétrons tendem a ajustar seus movimentos instantaneamente de forma a reduzir a repulsão coulombiana. Esse efeito é denominado **correlação eletrônica** e não pode, em geral, ser representado completamente por um único determinante de Slater.

A energia de correlação pode ser definida como a diferença entre a energia eletrônica exata não relativística, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, e a energia obtida no limite de Hartree-Fock,

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}$$

onde  $E_{\text{HF}}$  corresponde à energia obtida no limite de um conjunto de base completo. Como o método de Hartree-Fock é variacional,

$$E_{\text{HF}} \geq E_{\text{exata}},$$

de modo que

$$E_{\text{corr}} \leq 0.$$

É importante distinguir **troca** de **correlação eletrônica**. A troca é consequência direta da antissimetria da função de onda de férmions e já está incluída no método de Hartree-Fock através do operador de troca  $\hat{K}$ . A correlação eletrônica, por outro lado, está associada aos efeitos da interação entre os elétrons que não podem ser descritos por um único determinante.

Uma forma intuitiva de entender essa limitação é considerar dois elétrons de spins opostos. Como o termo de troca atua apenas entre elétrons de mesmo spin, dois elétrons de spins opostos não apresentam interação de troca entre si no método de Hartree-Fock. Ainda assim, devido à repulsão coulombiana, seus movimentos reais são correlacionados: quando um elétron se encontra em determinada região do espaço, o outro tende a evitar essa região. Esse movimento correlacionado não é descrito adequadamente pela aproximação de campo médio de Hartree-Fock.

### 6.9.1 Correlação dinâmica e estática

É comum separar qualitativamente a correlação eletrônica em duas contribuições: **correlação dinâmica** e **correlação estática**, também denominada correlação não dinâmica.

A correlação dinâmica está associada ao movimento correlacionado dos elétrons em pequenas escalas de distância devido à repulsão coulombiana instantânea. Mesmo quando um único determinante fornece uma boa descrição qualitativa do estado eletrônico, pequenas correções na distribuição relativa dos elétrons são necessárias para reduzir a energia do sistema.

A correlação estática torna-se importante quando mais de uma configuração eletrônica possui energia semelhante. Nesse caso, um único determinante de Slater deixa de fornecer uma descrição adequada da função de onda. Um exemplo típico ocorre durante a dissociação de uma ligação química, quando diferentes configurações eletrônicas podem se tornar quase degeneradas.

Assim, podemos representar qualitativamente

$$E_{\text{corr}} \approx E_{\text{corr}}^{\text{din}} + E_{\text{corr}}^{\text{est}},$$

embora essa separação não seja, em geral, rigorosamente única.

### 6.9.2 Métodos pós-Hartree-Fock

Para recuperar a correlação eletrônica que não está presente na aproximação de Hartree-Fock, foram desenvolvidos diversos métodos denominados **pós-Hartree-Fock**. Em geral, esses métodos utilizam os orbitais obtidos em um cálculo Hartree-Fock como ponto de partida e introduzem configurações eletrônicas adicionais ou correções perturbativas.

Entre os métodos mais comuns estão:

- teoria de perturbação de Møller-Plesset, como MP2;
- interação de configurações (*Configuration Interaction*, CI);
- métodos *Coupled Cluster*, como CCSD e CCSD(T);
- métodos multiconfiguracionais, como CASSCF, utilizados principalmente quando a correlação estática é importante.

Esses métodos diferem na forma como a correlação eletrônica é incorporada e no custo computacional associado. Em geral, uma descrição mais completa da correlação eletrônica exige um custo computacional significativamente maior que o método de Hartree-Fock. A [Figure 6.5](#) ilustra qualitativamente a relação entre o custo computacional e a precisão dos métodos pós-Hartree-Fock.

A teoria do funcional da densidade oferece uma estratégia diferente. Em vez de construir explicitamente uma função de onda de muitos determinantes, a DFT busca incorporar os efeitos de troca e correlação através de um funcional da densidade eletrônica, denominado funcional de troca-correlação  $E_{\text{XC}}[\rho]$ .



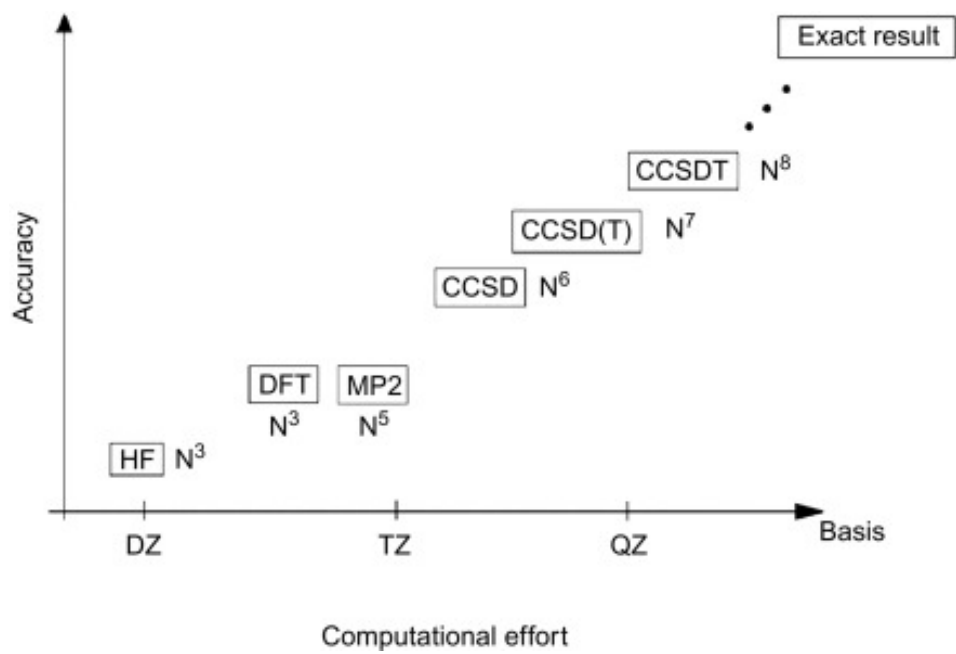


Figure 6.5: Comparação entre esforços computacionais dos métodos pós-Hartree-Fock.

## 7 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade (**DFT**, sigla em inglês para **D**ensity **F**unctional **T**heory) se baseia na ideia que a energia total de um sistema com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos atômicos possa ser escrita como um funcional da densidade eletrônica dado por

$$\begin{aligned} E_0[\rho(\mathbf{r})] &= \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

onde  $\Psi$  é a função de onda dos  $N$  elétrons e contém toda a complexidade do sistema. Nessa visão, os núcleos atômicos agem como potenciais externos sobre os elétrons, cujo valor esperado dessa interação pode ser calculado por

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle &= - \int \Psi^*(\mathbf{x}^N) \left[ \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} \right] \Psi(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N \\ &= - \int \left\{ \int \Psi^*(\mathbf{x}^N) \left[ \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} \right] \Psi(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N \right\} d\mathbf{r} \\ &= - \sum_{a=1}^M \int \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

onde  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  pode ser entendido como o potencial externo produzido pelos núcleos atômicos sobre os elétrons. Assim, podemos escrever um funcional de energia eletrônica do sistema na forma de

$$\begin{aligned} E_0[\rho(\mathbf{r})] &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \tag{7.1}$$

onde agora os termos de energia cinética dos elétrons e a energia de interação elétron-elétron somados dão origem ao funcional de energia da densidade eletrônica. Esse funcional,  $E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$  é conhecido como **funcional de Hohenberg-Kohn** e sua forma funcional é desconhecida.

## 7.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn constituem a base formal da teoria do funcional da densidade e foram demonstrados originalmente em 1964 (Hohenberg and Kohn 1964). O objetivo principal é trocar a função de onda para  $N$  elétrons,  $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ , que depende de  $3N$  coordenadas espaciais, pela densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , que depende apenas de 3 coordenadas espaciais.

### 7.1.1 Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn

**Theorem 7.1.** *Para um sistema de elétrons interagentes no estado fundamental, o potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  é determinado univocamente pela densidade eletrônica  $\rho_0(\mathbf{r})$ , a menos de uma constante aditiva. Consequentemente, a densidade eletrônica do estado fundamental determina o Hamiltoniano do sistema e, portanto, todas as propriedades do estado fundamental.*

#### **i** Demonstração do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn

A demonstração pode ser feita por contradição. Suponha que existam dois potenciais externos distintos,  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  e  $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , que não diferem apenas por uma constante, mas produzam a mesma densidade eletrônica fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Os Hamiltonianos correspondentes são

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}$$

e

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}},$$

com estados fundamentais  $\Psi_0$  e  $\Psi'_0$ , e energias  $E_0$  e  $E'_0$ , respectivamente. Pelo princípio variacional,

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle.$$

Como

$$\hat{H} = \hat{H}' + \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}},$$

temos

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Invertendo os dois sistemas, obtemos

$$E'_0 < E_0 + \int \rho_0(\mathbf{r}) [V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Somando as duas desigualdades,

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0,$$

o que constitui uma contradição. Portanto, dois potenciais externos distintos, exceto por uma constante aditiva, não podem produzir a mesma densidade eletrônica do estado fundamental.

### 7.1.2 Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

**Theorem 7.2.** *Para um dado potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , o funcional de energia*

$$E[\rho] = E_{\text{HK}}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

*atinge seu valor mínimo quando  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Portanto,*

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] = E_0.$$

#### **i** Demonstração do segundo teorema de Hohenberg-Kohn

A demonstração do segundo teorema pode ser feita diretamente a partir do princípio variacional. Considere uma densidade tentativa  $\rho(\mathbf{r})$  associada a uma função de onda normalizada  $\Psi$ . Pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0.$$

Como o Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}},$$

temos

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Identificando o funcional universal de Hohenberg-Kohn como

$$E_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle,$$

podemos escrever

$$E[\rho] = E_{\text{HK}}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Portanto, pelo princípio variacional,

$$E[\rho] \geq E_0.$$

Para a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0(\mathbf{r})$ , temos

$$E[\rho_0] = E_0,$$

de modo que

$$E[\rho] \geq E[\rho_0].$$

Assim, a energia do estado fundamental é obtida pela minimização do funcional de energia em relação à densidade eletrônica,

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho],$$

sujeita à condição de normalização

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

Portanto, o funcional de energia atinge seu valor mínimo quando a densidade tentativa coincide com a densidade eletrônica do estado fundamental,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}).$$

## ! Funcionais e Cálculo Variacional

Um funcional é uma aplicação que associa um número a uma função. Um exemplo simples é um funcional da forma

$$F[u] = \int f(u(\mathbf{r})) d\mathbf{r},$$

onde  $f(u)$  é uma função contínua. Nesse caso, uma pequena variação da função,

$$u(\mathbf{r}) \rightarrow u(\mathbf{r}) + \delta u(\mathbf{r}),$$

produz uma variação do funcional dada por

$$\delta F = F[u + \delta u] - F[u].$$

Assim,

$$\delta F = \int [f(u + \delta u) - f(u)] d\mathbf{r}.$$

Expandindo  $f(u + \delta u)$  em série de Taylor até primeira ordem,

$$f(u + \delta u) = f(u) + \frac{\partial f}{\partial u} \delta u + \mathcal{O}(\delta u^2),$$

obtemos

$$\delta F = \int \frac{\partial f}{\partial u} \delta u(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

A derivada funcional é definida através da relação

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{r})} \delta u(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

de modo que, para esse caso simples,

$$\frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial u}.$$

### 7.1.2.1 Funcionais dependentes do gradiente

Um caso mais geral e particularmente importante em teoria do funcional da densidade ocorre quando o funcional depende não apenas da função  $u(\mathbf{r})$ , mas também de seu gradiente,

$$F[u] = \int f(u(\mathbf{r}), \nabla u(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

Aplicando uma pequena variação

$$u(\mathbf{r}) \rightarrow u(\mathbf{r}) + \delta u(\mathbf{r}),$$

temos

$$\nabla u(\mathbf{r}) \rightarrow \nabla u(\mathbf{r}) + \nabla \delta u(\mathbf{r}).$$

A variação do funcional, mantendo apenas os termos de primeira ordem, será

$$\delta F = \int \left[ \frac{\partial f}{\partial u} \delta u + \frac{\partial f}{\partial(\nabla u)} \cdot \nabla \delta u \right] d\mathbf{r}.$$

O segundo termo pode ser integrado por partes utilizando

$$\nabla \cdot \left[ \frac{\partial f}{\partial(\nabla u)} \delta u \right] = \frac{\partial f}{\partial(\nabla u)} \cdot \nabla \delta u + \delta u \nabla \cdot \left[ \frac{\partial f}{\partial(\nabla u)} \right].$$

Assim,

$$\begin{aligned} \delta F = & \int \left[ \frac{\partial f}{\partial u} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial(\nabla u)} \right) \right] \delta u d\mathbf{r} \\ & + \int \nabla \cdot \left[ \frac{\partial f}{\partial(\nabla u)} \delta u \right] d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Assumindo que  $\delta u(\mathbf{r})$  seja nula na fronteira do domínio, o termo de superfície desaparece. Portanto,

$$\delta F = \int \left[ \frac{\partial f}{\partial u} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial (\nabla u)} \right) \right] \delta u(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Comparando com a definição da derivada funcional,

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{r})} \delta u(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

obtemos

$$\boxed{\frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial u} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial (\nabla u)} \right)}$$

que corresponde à forma funcional da equação de Euler-Lagrange.

### 7.1.2.2 Condição de extremo

Quando buscamos uma função  $u(\mathbf{r})$  que minimize ou maximize o funcional  $F[u]$ , devemos impor

$$\delta F = 0$$

para qualquer variação admissível  $\delta u(\mathbf{r})$ . Isso implica

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial u} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial (\nabla u)} \right) = 0}$$

que é a equação de Euler-Lagrange associada ao funcional.

### 7.1.3 Propriedades

Tais derivadas possuem algumas propriedades interessantes:

- se  $F[u(x)] = \lambda A[u(x)] + \mu B[u(x)]$  então  $\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \lambda \frac{\delta A}{\delta u(x)} + \mu \frac{\delta B}{\delta u(x)}$ ;
- se  $F[u(x)] = A[u(x)]B[u(x)]$  então  $\frac{\delta F}{\delta u(x)} = A \frac{\delta B}{\delta u(x)} + \frac{\delta A}{\delta u(x)} B$ ;
- se  $F[u(x)] = u(x') = \int u(x) \delta(x - x') dx$  então  $\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \frac{\delta u(x')}{\delta u(x)} = \delta(x - x')$

O principal problema do DFT é determinar a forma explícita, aproximada ou não, do funcional universal de energia de Hohenberg-Kohn,  $E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ , afim de resolver o problema variacional e obter a densidade eletrônica para um dado potencial externo,  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ .

## 7.2 Método de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham propuseram um método prático para resolver o problema variacional da DFT introduzindo um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que reproduz a densidade eletrônica do sistema interagente (Kohn and Sham 1965). Nesse caso, o funcional de energia de Hohenberg-Kohn pode ser escrito como

$$E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{S}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})],$$

onde  $E_{\text{S}}$  é a energia cinética de elétrons não-interagentes dada por

$$E_{\text{S}}[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x},$$

com  $|\psi_i\rangle$  sendo os spin-orbitais moleculares de 1 elétron. O termo  $E_{\text{H}}$  é a energia de Hartree da interação coulombiana na aproximação de campo médio dada por

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

e, por fim, o termo  $E_{\text{XC}}$  é denominado como funcional de **energia de troca-correlação** (em inglês, *eXchange-Correlation*) e é definido como

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \left( \langle \hat{T}_e \rangle - E_{\text{S}}[\rho] \right) + \left( \langle \hat{V}_{ee} \rangle - E_{\text{H}}[\rho] \right)$$

onde a primeira diferença  $\langle \hat{T}_e \rangle - E_{\text{S}}[\rho]$  representa a diferença de energia cinética entre um sistema elétrons interagentes e um sistema de elétrons não-interagentes, e a segunda diferença  $\langle \hat{V}_{ee} \rangle - E_{\text{H}}[\rho]$  define a diferença entre a energia de interação coulombiana total entre os elétrons e o termo de Hartree de campo médio.

Com isso, os spin-orbitais moleculares de 1 elétron denominados aqui por **spin-orbitais de Kohn-Sham**,  $\psi_i(\mathbf{x}) \equiv \psi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ , serão usados para calcular a densidade eletrônica na forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2,$$

e minimizar o funcional de energia eletrônico.

Como os spin-orbitais de 1 elétron devem ser ortonormais,



$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij},$$

devemos impor essas condições durante a minimização do funcional de energia. Para isso, introduzimos uma matriz de multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$  e definimos a Lagrangeana

$$\mathcal{L}[\{\psi_i\}] = E_0[\rho] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}].$$

A condição de mínimo é obtida impondo

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = 0.$$

Explicitamente,

$$0 = \frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \left\{ E_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \epsilon_{jk} [\langle \psi_j | \psi_k \rangle - \delta_{jk}] \right\}.$$

A derivada funcional do termo cinético em relação a  $\psi_i^*(\mathbf{r})$  é

$$\frac{\delta E_S}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}).$$

Para os termos que dependem da densidade eletrônica, podemos utilizar a regra da cadeia,

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})}.$$

Como

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}),$$

temos

$$\frac{\delta E_H}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = V_H(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}),$$

$$\frac{\delta E_{XC}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = V_{XC}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}),$$

e

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}).$$

Para o termo que impõe a ortonormalidade,

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \langle \psi_j | \psi_k \rangle = \delta_{ij}\psi_k(\mathbf{r}),$$

de modo que

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \sum_{j,k} \epsilon_{jk} \langle \psi_j | \psi_k \rangle = \sum_k \epsilon_{ik} \psi_k(\mathbf{r}).$$

Consequentemente, a condição variacional resulta em

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}).$$

Definindo um potencial efetivo de Kohn-Sham como

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}),$$

podemos escrever

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j.$$

Os multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$  formam uma matriz hermitiana. Portanto, existe uma transformação unitária dos orbitais ocupados capaz de diagonalizar essa matriz. Definindo novos orbitais por

$$\phi_i = \sum_j U_{ji} \psi_j,$$

onde  $U$  é uma matriz unitária escolhida de modo que

$$U^\dagger \epsilon U = \text{diag}(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots),$$

as equações passam a ter a forma diagonal

$$\boxed{\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})} \quad (7.2)$$

que corresponde à forma canônica das equações de Kohn-Sham.

Desta forma, o método de Kohn-Sham consiste em resolver o problema eletrônico a partir de um sistema auxiliar constituído de elétrons não-interagentes mas sujeitos a um potencial efetivo dado por  $V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  onde o potencial de Hartree é calculado por

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

e o potencial de troca e correlação definido como

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

### 7.3 Método Auto-Consistente

Assim, como no caso de Hartree-Fock, podemos usar modelos restritos ou irrestritos para resolver as equações de Kohn-Sham, como RKS ou UKS, respectivamente.

O procedimento auto-consistente é descrito como

1. Decida a geometria do sistema que deseja resolver:  $\{R_A\}, \{Z_A\}, N$  e defina o tipo de conjunto de base;
2. Calcule o potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ;
3. Inicialize o método com um chute inicial para a densidade  $\rho^{n=0}(\mathbf{r})$ ;
4. Calcule o potencial efetivo de Kohn-Sham  $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ ;
5. Resolva as equações de Kohn-Sham para a nova densidade  $\rho^{n+1}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ ;
6. Verifique a convergência  $\rho^{n+1} = \rho^n$ . Se for verdadeiro, pare o cálculo e siga para o item 7. Caso contrário volte ao item 4.
7. Por fim, obtenha a forma dos orbitais moleculares (MO) a partir de  $\psi_i(\mathbf{r})$  e as energias dos MOs a partir de  $\epsilon_i$ .

Isso pode ser representado graficamente por um fluxograma como na Figure 7.1.

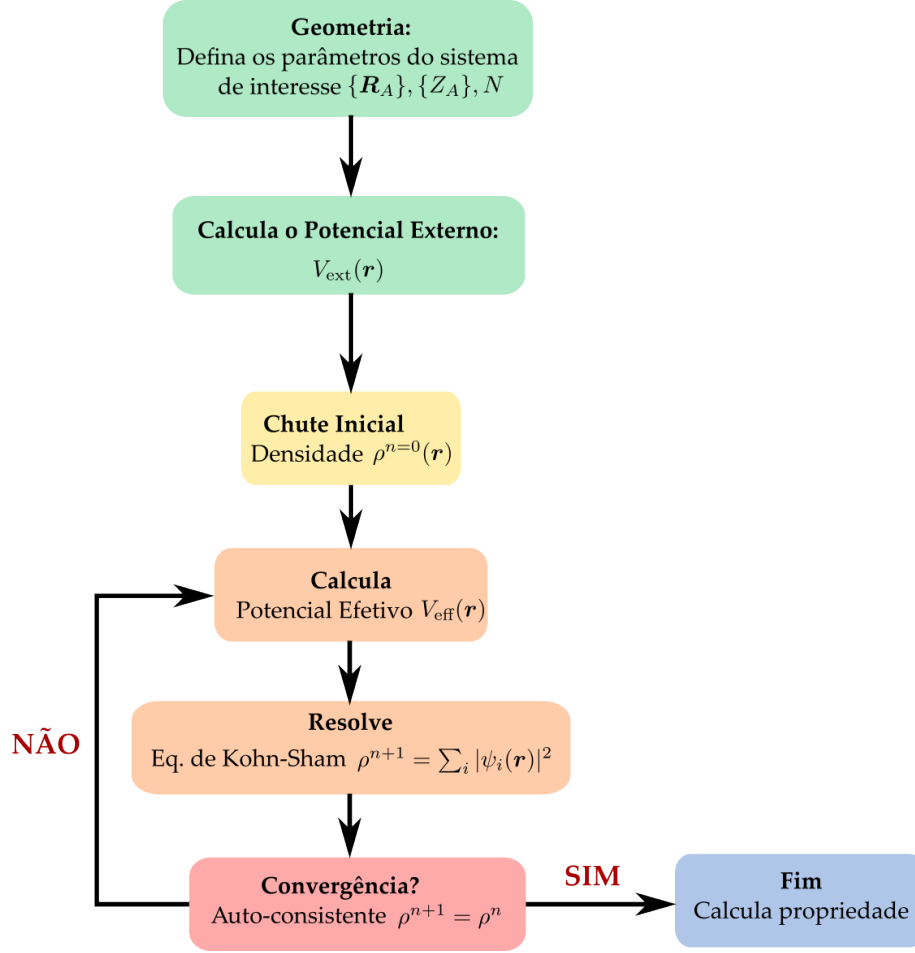


Figure 7.1: Método auto-consistente (SCF) para resolução das equações de Kohn-Sham.

## 7.4 Energia Total

A energia total do sistema de Kohn-Sham é dada por

$$E[\rho] = E_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

A partir das equações de Kohn-Sham,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

multiplicando por  $\psi_i^*(\mathbf{r})$ , integrando e somando sobre todos os orbitais ocupados, obtemos

$$\sum_i \epsilon_i = E_S[\rho] + \int V_{KS}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Como

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}',$$

temos

$$\int V_H(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 2E_H[\rho].$$

Portanto, a energia total pode ser escrita em termos dos autovalores de Kohn-Sham como

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

ou, explicitamente,

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

A soma dos autovalores de Kohn-Sham não corresponde diretamente à energia total do sistema. O termo de Hartree presente nos autovalores conta a interação elétron-elétron duas vezes e, por isso, uma contribuição  $E_H[\rho]$  deve ser subtraída. Além disso, a contribuição de troca e correlação presente nos autovalores é dada por  $\int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , que em geral é diferente do funcional de energia  $E_{XC}[\rho]$ . Por isso, essa contribuição deve ser subtraída e substituída por  $E_{XC}[\rho]$ .

## 7.5 Funcionais de troca e correlação

Embora a energia  $E_0$  possa, em princípio, ser calculada a partir do método de Kohn-Sham, não se conhece a forma exata do funcional de troca-correlação  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ . Há um desenvolvimento extenso de funcionais  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  aproximados para descrever uma gama de propriedades físicas distintas.

### 7.5.1 Aproximação da densidade local (LDA)

Para o gás de elétrons uniforme, o funcional de troca será dado por:

$$E_X^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_X[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

E para a aproximação de um gás de elétrons uniforme podemos usar a aproximação de Slater, dando para o termo de troca:

$$\epsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}$$

de modo que a derivada funcional seja

$$V_X(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_X}{\delta \rho(\mathbf{r})} = - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3}.$$

Existem várias expressões para a energia de correlação  $E_C^{\text{LDA}}$  obtidas a partir de parametrizações de cálculos precisos de Monte Carlo Quântico para o gás eletrônico uniforme. Entre os resultados fundamentais estão os cálculos de Ceperley e Alder (Ceperley and Alder 1980), que forneceram dados de referência para a energia de correlação do gás de elétrons. Essas expressões são bastante complexas e geralmente são referidas por suas abreviações, como VWN, VWN5, CAPZ, entre outras. Apesar disso, elas produzem resultados muito semelhantes quando utilizadas em cálculos moleculares.

### 7.5.2 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

Motivado pelo trabalho de Weizsäcker, que introduziu um termo de gradiente na energia cinética do modelo de Thomas–Fermi, podemos adotar que

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

tal que a derivada funcional seja

$$V_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\mathbf{r}] = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right)$$

Assim, diferentes escolhas para  $f$  nos permitem descrever melhor as inhomogeneidades da distribuição eletrônica. Um dos funcionais mais conhecidos e utilizados é o **PBE** (Perdew et al. 1996), cujo funcional de troca é escrito como

$$E_X^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_X^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] F_X^{\text{PBE}}(s) d\mathbf{r},$$

com o gradiente reduzido dado por

$$s = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_F(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})}, \quad k_F(\mathbf{r}) = \left(3\pi^2 \rho(\mathbf{r})\right)^{1/3}.$$

No funcional PBE, o fator de intensificação de troca é definido como

$$F_X^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}$$

onde

$$\kappa = 0.804$$

e

$$\mu \simeq 0.21951.$$

Para pequenos valores do gradiente reduzido, podemos expandir o fator de intensificação na forma

$$F_X^{\text{PBE}}(s) = 1 + \mu s^2 - \frac{\mu^2}{\kappa} s^4 + \mathcal{O}(s^6).$$

É importante observar que o coeficiente de segunda ordem da expansão em gradientes da energia de troca para um gás de elétrons lentamente variável é

$$\mu_{\text{GE}} = \frac{10}{81}.$$

Esse valor não é utilizado no PBE original, que adota  $\mu \simeq 0.21951$ . A restauração do coeficiente  $\mu_{\text{GE}} = 10/81$  é uma das principais modificações introduzidas no funcional PBEsol, desenvolvido posteriormente para melhorar a descrição de propriedades de equilíbrio de sólidos e superfícies (Perdew et al. 2008).

Assim como PBE existem outros funcionais que são derivados de primeiros princípios (**funcionais físicos**)

- Troca: B86, LG, P, PBE, mPBE

- Correlação: PW91

Outros funcionais contem parâmetros cujos valores são fitados para reproduzir experimentos ou cálculos mais acurados (**funcionais químicos**)

- Troca: B (de Becke), B88, CAM, FT97, O, PW, mPW, X
- Correlação: P86, LYP

### 7.5.3 Aproximações Meta-Generalizadas (meta-GGA)

Nelas são introduzidas formas de derivadas de ordem mais alta:

$$E_{\text{XC}}^{\text{meta-GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{\text{XC}}^{\text{meta-GGA}}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau) d\mathbf{r},$$

onde  $\tau(\mathbf{r})$  é a densidade de energia cinética não-interagente, dada por:

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Alguns funcionais famosos são B95, B98, ISM, KCIS, PKZB, TPSS, VSXC e SCAN.

### 7.5.4 Funcionais Híbridos

São funcionais baseados no princípio da combinação aditiva como o **PBE0** dado por

$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}}[\rho] = E_{\text{XC}}^{\text{PBE}} + \frac{1}{4}(E_{\text{X}}^{\text{HF}} - E_{\text{X}}^{\text{PBE}})$$

Outros funcionais híbridos usam como termo de troca a energia de Hartree-Fock dada por

$$E_{\text{X}}^{\text{HF}} = - \sum_i \sum_j \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

com  $\psi_i$  sendo os MO de Kohn-Sham. Assim, adotam outra parametrização na forma de

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} + a_0(E_{\text{X}}^{\text{HF}} - E_{\text{X}}^{\text{LDA}}) + a_x(E_{\text{X}}^{\text{GGA}} - E_{\text{X}}^{\text{LDA}}) + a_c(E_{\text{C}}^{\text{GGA}} - E_{\text{C}}^{\text{LDA}})$$



Um dos funcionais híbridos mais conhecidos é o **B3LYP**, baseado na forma de três parâmetros proposta por Becke (Becke 1993). O funcional combina troca local, troca exata de Hartree-Fock, uma correção de gradiente para a troca e contribuições local e não local para a correlação.

Sua forma pode ser escrita como

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LSDA} + a_0 (E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + a_c (E_C^{LYP} - E_C^{VWN}),$$

onde

$$\Delta E_X^{B88} = E_X^{B88} - E_X^{LSDA}.$$

De forma equivalente,

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_x\Delta E_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}$$

com os parâmetros

$$a_0 = 0.20, \quad a_x = 0.72, \quad a_c = 0.81.$$

O parâmetro  $a_0$  determina a fração de troca exata de Hartree-Fock, de modo que o B3LYP contém 20% de troca exata. O parâmetro  $a_x$  controla a contribuição da correção de gradiente de Becke para a troca, enquanto  $a_c$  controla a mistura entre a correlação local de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) e a correlação de Lee-Yang-Parr (LYP).

Os três parâmetros foram determinados empiricamente por ajuste a propriedades termoquímicas moleculares (Becke 1993). A contribuição LYP é baseada no funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr a partir da expressão de Colle-Salvetti (Lee et al. 1988), enquanto a contribuição VWN utiliza uma parametrização da energia de correlação do gás eletrônico uniforme (Vosko et al. 1980).

Outros funcionais híbridos são B1PW91, B1LYP, B1B95, mPW1PW91 e PBE1PBE.

## 7.5.5 Vantagens e Desvantagens

- **LDA:**

- descreve ligações covalentes, átomos e metais razoavelmente bem;
- cancelamento de erros sistemáticos;
- subestima  $E_x$  e superestima  $E_c$ ;
- superestima energia de ligação e subestima comprimentos;
- problema com ligações de hidrogênio;

- incapaz de incluir interações de longo alcance.
- **GGA:**
  - descreve inhomogeneidades;
  - não-empíricos: PBE
  - empíricos: B88, LYP.
- **meta-GGA:**
  - mais custosos computacionalmente.
- **Híbridos:**
  - mais versáteis;
  - PBE0 e B3LYP são os mais usados.

## 7.6 Funcionais modernos e interações de dispersão

Apesar do sucesso das aproximações LDA, GGA, meta-GGA e dos funcionais híbridos, alguns fenômenos permanecem difíceis de descrever utilizando apenas funcionais semilocais ou híbridos globais. Entre eles estão as interações de dispersão de London, processos de transferência de carga e propriedades eletrônicas que dependem do comportamento de longo alcance do potencial de troca e correlação.

### 7.6.1 Funcionais híbridos com separação de alcance

Nos funcionais híbridos convencionais, como PBE0 e B3LYP, uma fração fixa da troca de Hartree-Fock é utilizada para todas as distâncias eletrônicas. Nos funcionais híbridos com separação de alcance (*range-separated hybrids*), a interação coulombiana é separada em contribuições de curto e longo alcance.

Uma decomposição comum é

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}},$$

onde  $\omega$  controla a distância característica na qual ocorre a separação entre as contribuições de curto e longo alcance.

Essa decomposição permite utilizar diferentes quantidades de troca exata nas duas regiões. De maneira geral,

$$E_X = E_X^{\text{SR}} + E_X^{\text{LR}},$$

onde SR (*short range*) e LR (*long range*) representam as contribuições de curto e longo alcance, respectivamente.

Um exemplo conhecido é o funcional **CAM-B3LYP**, que combina a estrutura do B3LYP com uma separação de alcance baseada no método de atenuação coulombiana (Yanai et al. 2004). Esse tipo de funcional melhora, em particular, a descrição de fenômenos nos quais o comportamento de longo alcance da troca é importante, como estados excitados com transferência de carga.

Outros exemplos de funcionais com separação de alcance incluem  $\omega$ B97X,  $\omega$ B97X-D,  $\omega$ B97X-V e  $\omega$ B97M-V. Alguns desses funcionais também incorporam explicitamente correções para interações de dispersão.

### 7.6.2 Interações de dispersão

As interações de dispersão de London são originadas por correlações instantâneas entre flutuações da densidade eletrônica em regiões espacialmente separadas. Em grandes distâncias, a interação entre dois átomos ou fragmentos apresenta como termo dominante um comportamento aproximadamente dado por

$$E_{\text{disp}} \sim -\frac{C_6}{R^6},$$

onde  $R$  é a distância entre os fragmentos e  $C_6$  é o coeficiente de dispersão.

Funcionais locais e semilocais convencionais não descrevem corretamente essa contribuição de correlação de longo alcance. Diferentes estratégias foram desenvolvidas para incorporar essas interações em cálculos DFT.

### 7.6.3 Correções DFT-D

Uma estratégia consiste em adicionar à energia obtida por DFT uma contribuição de dispersão calculada separadamente,

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}.$$

No método **DFT-D3**, a correção de dispersão contém contribuições de pares atômicos, sendo escrita de forma esquemática como

$$E_{\text{disp}}^{\text{D3}} = - \sum_{A < B} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{d,n}(R_{AB}),$$

onde  $C_n^{AB}$  são coeficientes de dispersão,  $R_{AB}$  é a distância entre os átomos  $A$  e  $B$ ,  $s_n$  são parâmetros que dependem do funcional utilizado e  $f_{d,n}$  é uma função de amortecimento que reduz a contribuição da correção de dispersão em pequenas distâncias (Grimme et al. 2010).

Uma evolução desse método é o **DFT-D4**, no qual as polarizabilidades atômicas e os coeficientes de dispersão passam a depender também das cargas atômicas do ambiente químico. Dessa forma, a correção consegue responder de maneira mais flexível às mudanças no estado eletrônico dos átomos (Caldeweyher et al. 2019).

Assim, notações como

$$\text{PBE-D3}, \quad \text{B3LYP-D3}, \quad \text{PBE-D4}$$

indicam que uma correção de dispersão foi adicionada ao funcional original.

## 7.6.4 Funcionais de correlação não local

Outra estratégia consiste em incorporar a dispersão diretamente no funcional da densidade através de um termo de correlação não local,

$$E_c^{\text{NL}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

onde  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é um núcleo não local que acopla a densidade eletrônica em diferentes pontos do espaço.

Um exemplo importante é o funcional **VV10**, proposto por Vydrov e Van Voorhis (Vydrov and Van Voorhis 2010). Nesse caso, a correlação não local permite descrever interações de van der Waals utilizando diretamente a densidade eletrônica.

Uma versão computacionalmente mais eficiente, denominada **rVV10**, foi posteriormente proposta por Sabatini, Gorni e de Gironcoli (Sabatini et al. 2013).

A correlação VV10 ou rVV10 pode ser combinada com diferentes aproximações de troca e correlação semilocal. Exemplos modernos incluem funcionais como  $\omega$ B97X-V e  $\omega$ B97M-V, nos quais uma contribuição não local de dispersão é incorporada ao funcional (Mardirossian and Head-Gordon 2014).

### 7.6.5 Funcionais duplos híbridos

Os funcionais duplos híbridos estendem a ideia dos funcionais híbridos ao incluir, além da troca exata de Hartree-Fock, uma contribuição explícita de correlação obtida por teoria de perturbação.

De maneira esquemática, um funcional duplo híbrido pode ser escrito como

$$E_{XC}^{DH} = a_X E_X^{HF} + (1 - a_X) E_X^{DFT} + (1 - a_C) E_C^{DFT} + a_C E_C^{PT2},$$

onde  $E_C^{PT2}$  é uma contribuição de correlação de segunda ordem calculada a partir dos orbitais e autovalores obtidos no cálculo de Kohn-Sham.

Um dos primeiros funcionais desse tipo amplamente utilizados foi o **B2PLYP**, proposto por Grimme (Grimme 2006), que combina troca B88 e correlação LYP com troca exata de Hartree-Fock e uma contribuição perturbativa de segunda ordem.

A inclusão do termo perturbativo geralmente aumenta o custo computacional em relação aos funcionais híbridos convencionais, mas pode melhorar significativamente a descrição de energias de reação, termoquímica e interações intermoleculares.

Funcionais duplos híbridos modernos também podem ser combinados com separação de alcance e correções de dispersão, dando origem a aproximações que incorporam simultaneamente troca exata, correlação perturbativa e interações de longo alcance.

## 7.7 Seleção de Funcionais

Programas de Química Quântica oferecem uma grande variedade de funcionais, e selecionar um funcional adequado pode ser uma tarefa desafiadora. Para escolher um funcional, você deve:

- Pesquisar na literatura cálculos realizados em materiais e propriedades semelhante (muitas propriedades além da energia podem ser calculadas por DFT)
- Comparar os funcionais “candidatos” buscando, nas publicações que descrevem seu desenvolvimento, os pontos fortes e fracos — especialmente em relação ao tipo de cálculo que você deseja realizar;
- Verificar como seus funcionais candidatos se comportam com diferentes conjuntos de base (funcionais com parâmetros empíricos às vezes produzem melhores resultados com conjuntos de base “médios”, se foram parametrizados para isso);
- Realizar alguns cálculos de “calibração” em moléculas pequenas similares às que você deseja estudar, para comparar a precisão dos funcionais e conjuntos de base possíveis, decidindo assim qual combinação é melhor para os cálculos “definitivos”;
- Você pode até criar seus próprios funcionais, combinando funcionais de troca e correlação disponíveis — mas é essencial saber exatamente o que está fazendo;

- Verifique, verifique e verifique novamente a literatura! Simulações computacionais de materiais consomem muito tempo de processamento. É extremamente frustrante descobrir que os cálculos que você rodou por 6 meses são inúteis!

## 8 Conjuntos de bases

Podemos escrever os orbitais moleculares de 1 elétron,  $\varphi_k(\mathbf{r})$ , em termos de um conjunto de base  $\phi_\mu$  tal que

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^B c_{\mu k} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (8.1)$$

sendo  $B$  o número de elementos do conjunto de base. Embora os spin-orbitais sejam ortonormais, tal que  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ , as funções da base podem não ser. De fato, podemos escolher elementos da base como sendo normalizados, i.e.  $\langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle = 1$ , porém dois elementos distintos do conjunto de base não precisam ser ortogonais entre si, levando a um *overlap* dado por  $\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = S_{\mu\nu}$ .

Em geral, procuramos escrever as funções de base centradas nos núcleos atômicos, tal que  $\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$  seja a função de base  $\mu$  centrada no núcleo  $\mathbf{R}_A$ . Como exemplo, no caso do LCAO, usamos  $\phi_\mu$  como sendo os orbitais atômicos.

### 8.1 Base de orbitais de Slater (STO)

Os orbitais de Slater (STO, do inglês, **S**later **T**ype **O**rbitals) são baseados nos orbitais do átomo de Hidrogênio mas sem levar em conta os polinômios de Laguerre. De fato, podemos escrever os orbitais de Slater como sendo

$$\phi^{\text{STO},nlm}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (8.2)$$

sendo  $\mathcal{N}$  uma constante de normalização,  $\zeta$  o parâmetro variacional e  $n$ ,  $l$  e  $m$  sendo os números quânticos. Os orbitais de Slater primitivos para os orbitais 1s, 2p e 3d são

$$\phi^{\text{STO},1s}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (8.3)$$

$$\phi^{\text{STO},2p_x}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\zeta^5}{\pi} \right)^{1/2} x e^{-\zeta r} \quad (8.4)$$

$$\phi^{\text{STO},3d_{xy}}(\mathbf{r}) = \left( \frac{2\zeta^7}{3\pi} \right)^{1/2} xy e^{-\zeta r} \quad (8.5)$$

## 8.2 Base de orbitais gaussianos (GTO)

Os orbitais gaussianos (GTO, do inglês, **G**aussian **T**ype **O**rbitals) são baseados na função gaussiano, podendo ser escritos como

$$\phi_{nlm}^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (8.6)$$

sendo  $\mathcal{N}$  uma constante de normalização,  $\alpha$  o parâmetro variacional e  $n$ ,  $l$  e  $m$  sendo os números quânticos. Uma das vantagens de orbitais 1s gaussianos é a simplificação do produto de duas gaussianas com centradas em átomos distintos ter como resultado uma nova gaussiana. De fato, temos que

$$\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{\text{GTO}}(p, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P)$$

onde

$$K_{AB} = \left( \frac{2\alpha\beta}{\pi p} \right)^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{p} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

com  $p = \alpha + \beta$  e o novo centro sendo

$$\mathbf{R}_P = (\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B) / p. \quad (8.7)$$

Assim, qualquer integral de par de gaussianas pode ser efetuada como uma integral de gaussiano única.

Os orbitais gaussianos primitivos para os orbitais 1s, 2p e 3d são

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(\mathbf{r}) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ \phi_{2p_x}(\mathbf{r}) &= \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2} \\ \phi_{3d_{xy}}(\mathbf{r}) &= \left( \frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned}$$

## 8.3 Base de orbitais gaussianos contraídos (CGF)

Nesse caso procuramos escrever os orbitais como soma de  $n$  orbitais gaussianos tal que

$$\phi^{\text{CGF},nlm}(\zeta, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n d_{i\mu} \phi_i^{\text{GTO},nlm}(\zeta^2 \alpha_{i\mu}, \mathbf{r}) \quad (8.8)$$

tal que a diferença entre as duas distribuições, dada por

$$\varepsilon = \int [\phi^{nlm}(\mathbf{r}) - \phi^{\text{CGF},nlm}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \quad (8.9)$$

seja mínima.



## 8.4 Base de orbitais estilo Pople (STO- $n$ G)

Esse conjunto de base consiste em CGF onde as funções  $\phi^{\text{CGF},nlm}(\mathbf{r})$  tentam reproduzir a base de Slater (dai o STO) com  $n$  gaussianas (dai o  $n$ G). A Figure 8.1 apresenta a comparação do orbital de slater 1s com os primeiros orbitais de Pople STO- $n$ G.

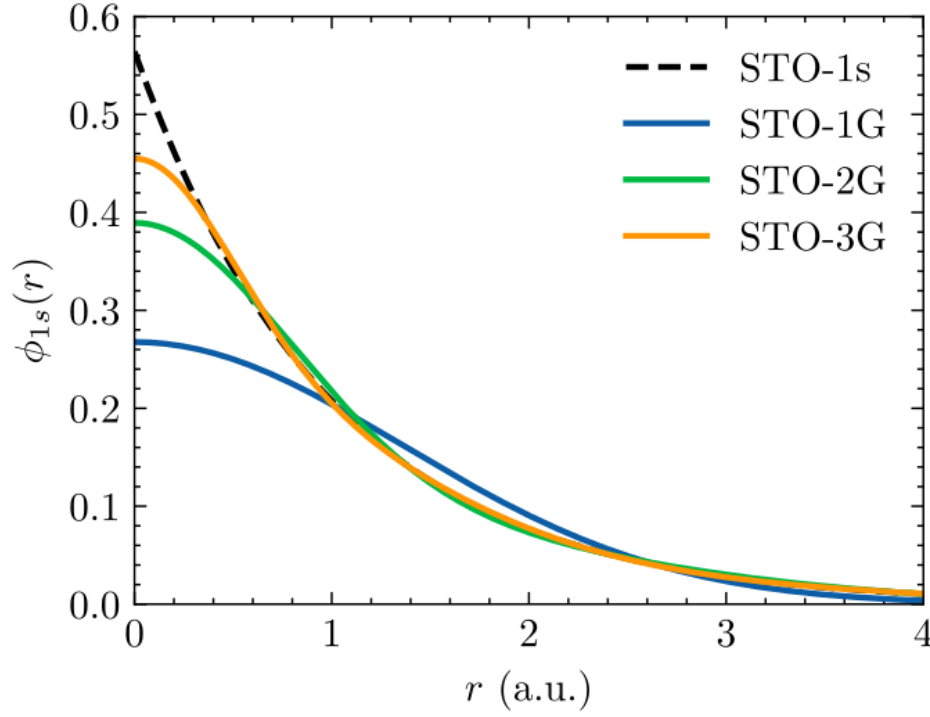


Figure 8.1: Comparação do orbital de Slater 1s com as funções gaussianas de Pople (STO- $n$ G).

A mais famosa delas é a **base primitiva STO-3G** onde são utilizadas 3 gaussianas afim de representar os orbitais 1s de Slater que pode ser representada por

$$\begin{aligned}\phi^{\text{STO-3G},1s}(\zeta = 1, \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\alpha_i, \mathbf{r}) \\ \phi^{\text{STO-3G},2s}(\zeta = 1, \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},2s}(\alpha_i, \mathbf{r}) \\ \phi^{\text{STO-3G},2p}(\zeta = 1, \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},2p}(\alpha_i, \mathbf{r})\end{aligned}$$

e como exemplo temos que

$$\begin{aligned}\phi^{\text{STO-3G},1s}(\zeta = 1, \mathbf{r}) &= 0.444635\phi^{\text{GTO},1s}(\alpha = 0.109818, \mathbf{r}) \\ &+ 0.535328\phi^{\text{GTO},1s}(\alpha = 0.405771, \mathbf{r}) \\ &+ 0.154329\phi^{\text{GTO},1s}(\alpha = 2.22766, \mathbf{r})\end{aligned}$$

Essa base é bem estabelecida para elementos da 1ª linha da tabela periódica (Li a F), mas pode ser estendida para elementos da 2ª linha (Na a Cl) também.

## 8.5 Base de orbitais split valence

Nesse conjunto de bases introduzimos mais funções afim de separar a parte mais interna dos orbitais e a parte mais externa dos orbitais.

Um exemplo é dobrar o conjunto de funções tal que teremos dois parâmetros,  $\zeta$  e  $\zeta'$  para descrever cada orbital. Esse conjunto de base é denominado **double zeta**, e um exemplo desse conjunto é o **6-31G** onde as 6 primeiras funções representam o orbital mais interno (1s), enquanto que os orbitais de valência são representados com 3 gaussianas para um parâmetro  $\zeta$  e 1 gaussiana para outro parâmetro  $\zeta' > \zeta$ . Para os átomos da 1ª linha da tabela periódica (Li a F) teremos

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(\zeta, \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^6 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \\ \phi_{2s}(\zeta, \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \\ \phi'_{2s}(\zeta', \mathbf{r}) &= d'_1 \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta'^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \\ \phi_{2p}(\zeta, \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},2p}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \\ \phi'_{2p}(\zeta', \mathbf{r}) &= d'_1 \phi_i^{\text{GTO},2p}(\zeta'^2 \alpha_i, \mathbf{r})\end{aligned}$$

e para o H temos

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(\zeta, \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \\ \phi'_{1s}(\zeta', \mathbf{r}) &= d'_1 \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta'^2 \alpha_i, \mathbf{r})\end{aligned}$$

Existem também orbitais **triple zeta** como o **6-311G**, orbitais **quadruple zeta**, orbitais **5 zeta** e assim por diante.

## 8.6 Bases polarizadas e difusas

Até aqui usamos somente orbitais do tipo-s ou tipo-p para construir as bases.

- **polarizados:** adição de orbitais tipo-d em átomos da 1ª linha Li-F e orbitais tipo-p para H. Como exemplo, temos **6-31G\*** que adiciona orbitais do tipo-d para os elementos pesados. Adicionando os orbitais do tipo-p para o H teremos o conjunto **6-31G\*\***.
- **difusos:** adição de orbitais tipo-s e tipo-p com  $\zeta \gg 1$  em átomos não-H tal que tenha um decaimento lento, como exemplo temos o **6-31+G**. Se adicionarmos orbitais difusos tipo-s em átomos de H teremos **6-31++G**.
- **polarizados e difusos:** combinação dos dois anteriores. Exemplo, **6-31+G\*** com funções polarizadas e difusas apenas em átomos pesados, e **6-31+G\*\*** com funções polarizadas em átomos pesados e hidrogênio, bem como funções difusas em átomos pesados.

## 8.7 Famílias modernas de conjuntos de base

Além dos conjuntos de base de Pople, outras famílias foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar a sistematicidade, a eficiência computacional e a descrição da correlação eletrônica. Entre as mais utilizadas estão os conjuntos de Ahlrichs e colaboradores, particularmente a família **def2**, e os conjuntos **consistentes com correlação** desenvolvidos por Dunning e colaboradores.

### 8.7.1 Conjuntos de base de Ahlrichs e família def2

Outro grupo importante de conjuntos de base gaussianos foi desenvolvido por Ahlrichs e colaboradores. As famílias originais incluem os conjuntos **SV** (*split valence*), **SVP**, **TZV** (*triple-zeta valence*) e **TZVP**, nos quais a letra **P** indica a inclusão de funções de polarização.

Posteriormente, esses conjuntos foram reformulados e sistematizados na família **def2**, que inclui conjuntos de qualidade *split-valence*, *triple-zeta valence* e *quadruple-zeta valence*, como

$$\text{def2-SVP}, \quad \text{def2-TZVP}, \quad \text{def2-QZVP}.$$

Também existem variantes contendo conjuntos adicionais de funções de polarização, indicadas pelo sufixo **PP**, como

$$\text{def2-SVPP}, \quad \text{def2-TZVPP}, \quad \text{def2-QZVPP}.$$

A nomenclatura pode variar entre diferentes programas de química quântica. Por exemplo, o conjunto denominado **def2-SV(P)** na literatura pode aparecer em alguns programas como **Def2SVPP**, enquanto nomes como **Def2TZVP** correspondem ao conjunto **def2-TZVP**.

A família def2 foi construída de maneira balanceada para uma ampla faixa da tabela periódica e é amplamente utilizada em cálculos de Hartree-Fock e DFT (Weigend and Ahlrichs 2005). Para elementos mais pesados, esses conjuntos são frequentemente utilizados em conjunto com potenciais efetivos de caroço (*Effective Core Potentials*, ECPs), reduzindo o número de elétrons tratados explicitamente.

A sequência

$$\text{def2-SV(P)} \rightarrow \text{def2-TZVP} \rightarrow \text{def2-QZVP}$$

representa um aumento progressivo da flexibilidade do conjunto de base na região de valência. As variantes **P** e **PP** acrescentam funções de polarização, permitindo uma descrição mais flexível da distribuição eletrônica em moléculas e sólidos.

### 8.7.2 Bases consistentes com correlação

Os conjuntos de base **consistentes com correlação** (*correlation-consistent basis sets*) foram desenvolvidos por Dunning e colaboradores com o objetivo de descrever de maneira sistemática a energia de correlação eletrônica (Dunning 1989). Diferentemente de conjuntos construídos principalmente para reproduzir a energia de Hartree-Fock, essas bases são organizadas de modo que funções de diferentes momentos angulares sejam adicionadas em grupos que contribuem progressivamente para a recuperação da energia de correlação.

A nomenclatura geral desses conjuntos é

$$\text{cc-pVXZ},$$

onde **cc** significa *correlation consistent*, **p** indica a inclusão de funções de polarização, **V** indica que o conjunto foi construído para descrever a correlação dos elétrons de valência e **X** representa a qualidade zeta do conjunto. Os valores mais comuns são

$$X = D, T, Q, 5, 6,$$

correspondendo, respectivamente, a *double-zeta*, *triple-zeta*, *quadruple-zeta*, *quintuple-zeta* e *sextuple-zeta*.

A característica fundamental dessa construção é que o aumento do conjunto de base não ocorre simplesmente pela adição arbitrária de funções. As funções de polarização são adicionadas em

grupos ordenados de acordo com sua contribuição para a energia de correlação. Para elementos do primeiro período, por exemplo, a sequência de funções de polarização é

$$\begin{aligned} \text{cc-pVDZ} : & \quad 1d, \\ \text{cc-pVTZ} : & \quad 2d\,1f, \\ \text{cc-pVQZ} : & \quad 3d\,2f\,1g, \\ \text{cc-pV5Z} : & \quad 4d\,3f\,2g\,1h, \\ \text{cc-pV6Z} : & \quad 5d\,4f\,3g\,2h\,1i. \end{aligned}$$

Assim, ao passar de cc-pVDZ para cc-pVTZ, por exemplo, não adicionamos apenas uma nova função radial de valência, mas também um conjunto de funções de polarização necessário para melhorar de maneira balanceada a descrição da correlação eletrônica. Essa construção produz uma sequência hierárquica de conjuntos de base que converge sistematicamente em direção ao limite de conjunto de base completo (*Complete Basis Set*, CBS).

Alguns exemplos da composição dos conjuntos cc-pVXZ são apresentados na tabela abaixo.

| Base               | H                             | Li–F                             | Na–Cl                            |
|--------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <b>cc-pVDZ</b>     | [2s 1p] → 5 funções           | [3s 2p 1d] → 14<br>funções       | [4s 3p 1d] → 18<br>funções       |
| <b>cc-pVTZ</b>     | [3s 2p 1d] → 14<br>funções    | [4s 3p 2d 1f] → 30<br>funções    | [5s 4p 2d 1f] → 34<br>funções    |
| <b>cc-pVQZ</b>     | [4s 3p 2d 1f] → 30<br>funções | [5s 4p 3d 2f 1g] → 55<br>funções | [6s 5p 3d 2f 1g] → 59<br>funções |
| <b>aug-cc-pVDZ</b> | [3s 2p] → 9 funções           | [4s 3p 2d] → 23<br>funções       | [5s 4p 2d] → 27<br>funções       |
| <b>aug-cc-pVTZ</b> | [4s 3p 2d] → 23<br>funções    | [5s 4p 3d 2f] → 46<br>funções    | [6s 5p 3d 2f] → 50<br>funções    |
| <b>aug-cc-pVQZ</b> | [5s 4p 3d 2f] → 46<br>funções | [6s 5p 4d 3f 2g] → 80<br>funções | [7s 6p 4d 3f 2g] → 84<br>funções |

Os conjuntos de base  **aumentados**, identificados pelo prefixo **aug-**, incluem funções difusas adicionais, isto é, funções gaussianas com expoentes pequenos e, portanto, com maior extensão espacial. Dessa forma,

$$\text{cc-pVXZ} \longrightarrow \text{aug-cc-pVXZ}.$$

As funções difusas são particularmente importantes quando a densidade eletrônica se estende por regiões mais afastadas dos núcleos, como em ânions, estados de Rydberg, cálculos de afinidade eletrônica, polarizabilidades e interações intermoleculares de longo alcance. Os

conjuntos aug-cc-pVXZ foram desenvolvidos justamente para melhorar a descrição desse tipo de sistema e propriedade (Kendall et al. 1992).

Uma das principais vantagens da família correlation-consistent é a possibilidade de estudar de maneira sistemática a convergência de uma propriedade com o tamanho do conjunto de base,

$$\text{cc-pVDZ} \rightarrow \text{cc-pVTZ} \rightarrow \text{cc-pVQZ} \rightarrow \text{cc-pV5Z} \rightarrow \text{cc-pV6Z} \rightarrow \text{CBS}.$$

Essa característica torna esses conjuntos particularmente importantes em métodos de função de onda correlacionados, como MP2, CI e *Coupled Cluster*, nos quais a convergência da energia de correlação em relação ao conjunto de base desempenha um papel central.

## 8.8 Equações de Roothan-Hall ou Equações de Hartree-Fock em bases gaussianas

Usando a representação dos orbitais moleculares no conjunto de base, Equation 8.1, podemos escrever as equações de HF, Equation 6.4, em termos de

$$\hat{F} \sum_{\nu=1}^B c_{\nu k} |\phi_{\nu}\rangle = \epsilon_k \sum_{\nu=1}^B c_{\nu k} |\phi_{\nu}\rangle$$

e efetuando o produto interno com  $|\phi_{\mu}\rangle$ , chegamos a

$$F_{\mu\nu} c_{\nu k} = \epsilon_k S_{\mu\nu} c_{\nu k} \quad (8.10)$$

ou

$$\boxed{\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon}$$

onde  $S_{\mu\nu}$  são os elementos de matriz da integral de overlap, e os elementos de matriz do operador de Fock são

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{F} | \phi_{\nu} \rangle.$$

As Equation 8.10 são denominadas de **equações de Roothan-Hall** e são equivalentes as equações de HF mas agora utilizando um conjunto de base específico.

## 8.9 Equações de Kohn-Sham em bases gaussianas

De forma semelhante as equações de Kohn-Sham, Equation 7.2, podem ser escritas em termos do conjunto de base como

$$F_{\mu\nu}c_{\nu k} = \epsilon_k S_{\mu\nu}c_{\nu k}$$

ou

$$\boxed{\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon}$$

onde  $S_{\mu\nu}$  são os elementos de matriz da integral de overlap, e os elementos de matriz do operador de Kohn-Sham são

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{h}^{\text{KS}} | \phi_\nu \rangle.$$

## 8.10 Matriz Densidade

Usando o conjunto de base, dado pela Equation 8.1, podemos escrever a densidade eletrônica dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2,$$

como sendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\nu(\mathbf{r}) \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \quad (8.11)$$

onde definimos a matriz densidade como

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^*,$$

de tal forma que dado um conjunto de base  $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$ , a matriz densidade  $P_{\mu\nu}$  especifica completamente a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .

## **Part III**

# **Estrutura Eletrônica de Sólidos**



## 9 Sólidos

### 9.1 Rede cristalina

Uma **rede cristalina** é um conjunto infinito e periódico de pontos no espaço gerado por combinações lineares inteiras de um conjunto de vetores primitivos. Em três dimensões, qualquer ponto da rede pode ser escrito como

$$\boxed{\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3} \quad (9.1)$$

onde

$$n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z},$$

e  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os **vetores primitivos da rede**.

A rede apresenta invariância por translação, no sentido de que, se  $\mathbf{R}_n$  é um ponto da rede, então

$$\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m$$

também pertence à rede para qualquer vetor  $\mathbf{R}_m$  da própria rede.

A escolha dos vetores primitivos não é única.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Diferentes conjuntos de vetores primitivos podem gerar exatamente o mesmo conjunto de pontos da rede.

### 9.1.1 Vetores primitivos

Os vetores

$$\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_3$$

são denominados **vetores primitivos da rede** quando qualquer vetor da rede pode ser escrito como uma combinação linear inteira desses vetores,

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3.$$

Em duas dimensões, a construção é análoga,

$$\mathbf{R}_n^{2D} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2,$$

com

$$n_1, n_2 \in \mathbb{Z}.$$

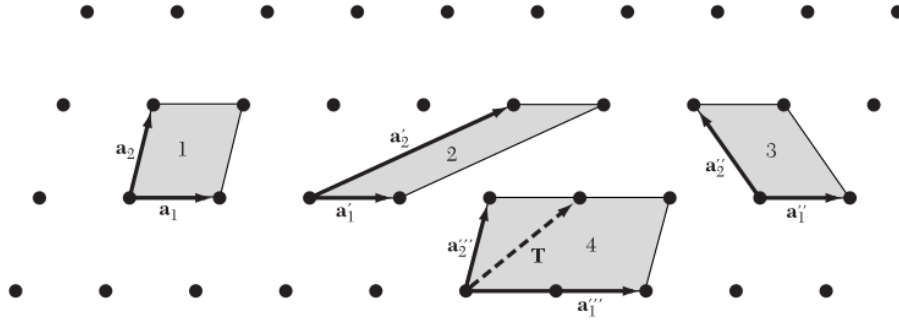


Figure 9.1: Pontos de uma rede bidimensional com possíveis vetores primitivos. *Fonte: Kittel, p. 5*

A Figure 9.1 mostra que diferentes escolhas de vetores primitivos podem gerar a mesma rede.

Em três dimensões,

$$\mathbf{R}_n^{3D} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3.$$

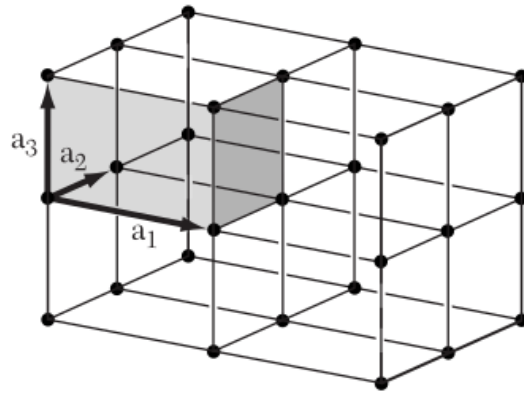


Figure 9.2: Pontos de uma rede tridimensional com possíveis vetores primitivos. *Fonte: Kittel, p. 5*

### 9.1.2 Volume da célula primitiva

Os vetores primitivos definem um paralelepípedo que constitui uma célula primitiva da rede. O volume dessa célula é dado pelo produto misto

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \quad (9.2)$$

onde  $\Omega$  representa o volume da célula primitiva.

Em duas dimensões, a área da célula primitiva é dada por

$$A = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|.$$

Diferentes escolhas equivalentes de vetores primitivos podem gerar células com formas distintas, mas com o mesmo volume.

## 9.2 Estrutura cristalina: rede + base

Uma **estrutura cristalina** é obtida associando a cada ponto de uma rede de Bravais um conjunto de um ou mais átomos, denominado **base** ou **motivo** cristalino. Dessa forma, podemos representar uma estrutura cristalina simbolicamente como

$$\text{estrutura cristalina} = \text{rede de Bravais} + \text{base}$$

A rede de Bravais descreve apenas a periodicidade translacional do cristal, enquanto a base especifica quais átomos estão associados a cada ponto da rede e quais são suas posições relativas dentro da célula.

### 9.2.1 Base cristalina

Considere uma rede de Bravais definida pelos vetores

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3.$$

A cada ponto  $\mathbf{R}_n$  da rede associamos uma base contendo  $N_b$  átomos. A posição do átomo  $\alpha$  dentro da base pode ser representada por um vetor

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha,$$

com

$$\alpha = 1, 2, \dots, N_b.$$

Assim, a posição de qualquer átomo da estrutura cristalina pode ser escrita como

$$\boxed{\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_\alpha} \quad (9.3)$$

onde  $\mathbf{R}_n$  identifica a célula da rede e  $\boldsymbol{\tau}_\alpha$  identifica a posição do átomo  $\alpha$  dentro dessa célula.

Os vetores  $\boldsymbol{\tau}_\alpha$  podem ser escritos em termos dos vetores primitivos como

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha = u_\alpha \mathbf{a}_1 + v_\alpha \mathbf{a}_2 + w_\alpha \mathbf{a}_3,$$

onde  $u_\alpha$ ,  $v_\alpha$  e  $w_\alpha$  são denominadas **coordenadas fracionárias** do átomo dentro da célula.

Por exemplo, uma base contendo dois átomos pode ser representada por

$$\boldsymbol{\tau}_1 = (0, 0, 0)$$

e

$$\boldsymbol{\tau}_2 = \frac{1}{4} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{4} \mathbf{a}_2 + \frac{1}{4} \mathbf{a}_3.$$

Nesse caso, cada ponto da rede de Bravais gera dois átomos na estrutura cristalina.

## 9.3 Células unitárias

Uma **célula unitária** é uma região do espaço que, quando repetida pelas translações da rede, preenche todo o espaço sem deixar lacunas ou produzir sobreposições. A escolha da célula unitária não é única, e diferentes células podem representar exatamente a mesma rede cristalina.

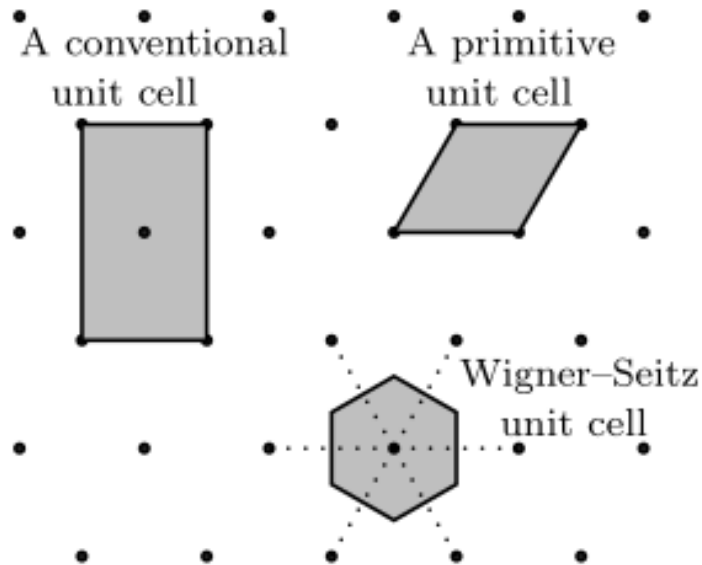


Figure 9.3: Algumas células unitárias possíveis para uma rede triangular. *Fonte: Simon, p. 115*

A Figure 9.3 ilustra que uma mesma rede pode ser descrita por diferentes células unitárias, com formas distintas.

### 9.3.1 Célula primitiva

Uma **célula primitiva** é uma célula unitária que contém exatamente um ponto da rede de Bravais. Ela representa a menor região do espaço capaz de reproduzir toda a rede por translação.

Em três dimensões, uma célula primitiva pode ser construída a partir dos vetores primitivos

$$\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_3,$$

e seu volume é dado por

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|.$$

É importante notar que uma célula primitiva contém **um ponto da rede**, mas não necessariamente apenas um átomo. O número de átomos presentes na célula depende da base associada à rede cristalina.

### 9.3.2 Célula convencional

Uma **célula convencional** é uma célula unitária escolhida para representar de maneira mais evidente a simetria da rede cristalina. Em geral, ela possui um volume maior que a célula primitiva e pode conter mais de um ponto da rede.

A célula convencional é particularmente útil para visualizar e classificar redes cristalinas, pois seus vetores geralmente são escolhidos de modo a refletir diretamente elementos de simetria como comprimentos iguais, ângulos retos ou eixos de rotação.

Por exemplo, as redes cúbica de corpo centrado (BCC) e cúbica de face centrada (FCC) são normalmente representadas por células convencionais cúbicas. Essas células contêm, respectivamente, dois e quatro pontos da rede, embora ambas possuam células primitivas de menor volume.

Assim, enquanto a célula primitiva é definida pela condição de conter exatamente um ponto da rede, a célula convencional é escolhida principalmente por razões de simetria e conveniência geométrica.

### 9.3.3 Célula de Wigner–Seitz

A **célula de Wigner–Seitz** é uma célula primitiva construída de forma que todos os pontos no seu interior estejam mais próximos de um determinado ponto da rede do que de qualquer outro ponto da rede.

Sua construção pode ser feita escolhendo um ponto da rede e seguindo os passos:

1. ligar o ponto escolhido aos pontos vizinhos da rede;
2. traçar os planos perpendiculares a esses segmentos passando por seus pontos médios;
3. selecionar a região fechada que contém o ponto inicial.

A região obtida é a célula de Wigner–Seitz.

Por construção, a célula de Wigner–Seitz contém exatamente um ponto da rede e possui o mesmo volume de qualquer outra célula primitiva da mesma rede.

Uma característica importante dessa célula é que sua forma reflete diretamente a simetria local da rede. Por esse motivo, a construção de Wigner–Seitz será particularmente útil posteriormente

na definição da primeira zona de Brillouin, que corresponde à célula de Wigner–Seitz da rede recíproca.

## 9.4 Redes de Bravais

Uma **rede de Bravais** é um conjunto infinito de pontos equivalentes gerados por translações inteiras dos vetores primitivos da rede,

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

com

$$n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}.$$

Em três dimensões existem apenas **14 redes de Bravais distintas**, que podem ser agrupadas em **7 sistemas cristalinos** de acordo com as relações entre os comprimentos dos vetores da célula convencional,

$$a, \quad b, \quad c,$$

e os ângulos entre eles,

$$\alpha, \quad \beta, \quad \gamma.$$

Os sete sistemas cristalinos são triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal ou romboédrico, hexagonal e cúbico.

| Sistema cristalino | Relações entre os parâmetros da célula                             | Redes de Bravais |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------|
| Triclínico         | $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$     | P                |
| Monoclinico        | $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ | P, C             |
| Ortorrômbico       | $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              | P, C, I, F       |
| Tetragonal         | $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 | P, I             |
| Trigonal           | $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                 | R                |
| Hexagonal          | $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$      | P                |
| Cúbico             | $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                    | P, I, F          |

Na tabela, as letras indicam o tipo de centragem da célula convencional:

- **P**: primitiva;
- **I**: corpo centrado;
- **F**: faces centradas;
- **C**: base centrada;
- **R**: romboédrica.

### 9.4.1 Rede cúbica simples (SC)

Na rede **cúbica simples** (*simple cubic*, SC), os pontos da rede estão localizados apenas nos vértices da célula cúbica convencional.

Uma escolha natural de vetores primitivos é

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}},$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede.

O volume da célula primitiva é

$$\Omega_{\text{SC}} = a^3.$$

Cada vértice da célula cúbica é compartilhado por oito células vizinhas. Como existem oito vértices, o número efetivo de pontos da rede por célula convencional é

$$8 \times \frac{1}{8} = 1.$$

Portanto, para a rede cúbica simples, a célula convencional também é uma célula primitiva.

Cada ponto da rede possui seis primeiros vizinhos, localizados nas direções

$$\pm\hat{\mathbf{x}}, \quad \pm\hat{\mathbf{y}}, \quad \pm\hat{\mathbf{z}},$$

de modo que o número de coordenação da rede SC é

$$z_{\text{SC}} = 6.$$



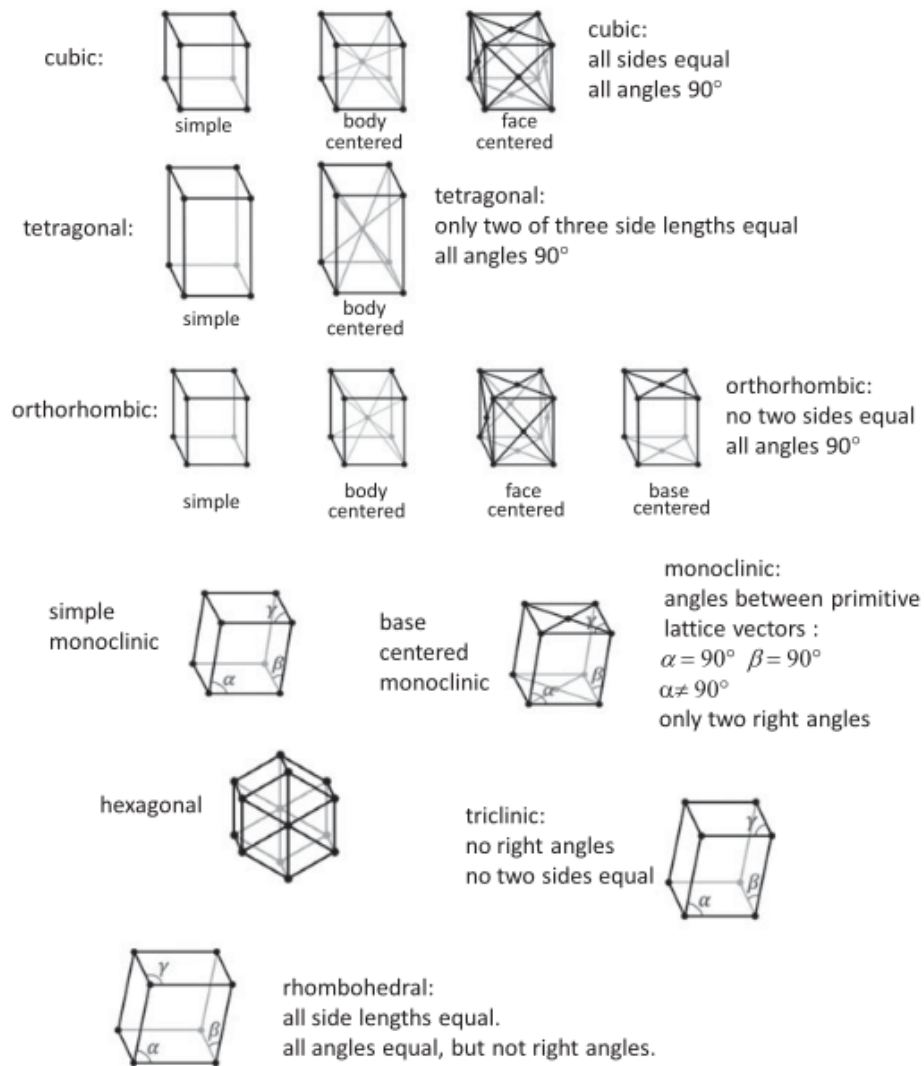


Figure 9.4: Células convencionais correspondentes às 14 redes de Bravais. *Fonte: Simon, p. 122*

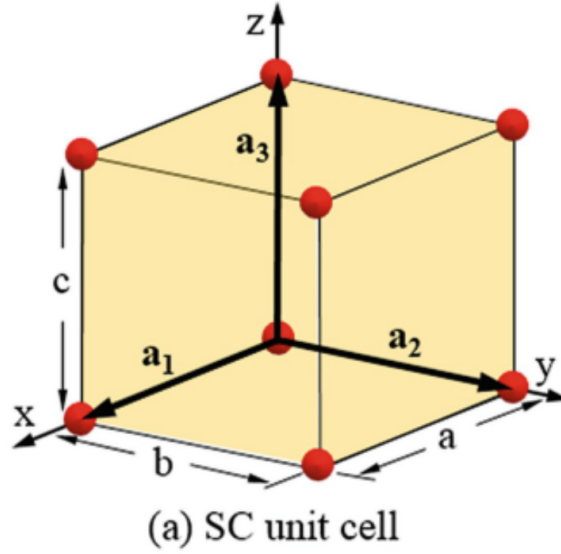


Figure 9.5: Célula unitária SC.

#### 9.4.2 Rede cúbica de corpo centrado (BCC)

Na rede **cúbica de corpo centrado** (*body-centered cubic*, BCC), além dos pontos localizados nos oito vértices da célula convencional, existe um ponto adicional no centro do cubo.

A célula convencional contém

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

pontos da rede.

Portanto, a célula cúbica convencional não é primitiva.

Uma possível escolha de vetores primitivos é

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}),$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}),$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}).$$

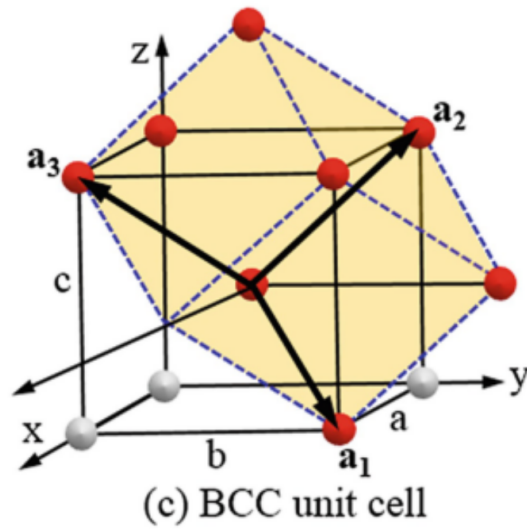


Figure 9.6: Célula unitária BCC.

O volume da célula primitiva é

$$\Omega_{\text{BCC}} = \frac{a^3}{2}$$

e corresponde à metade do volume da célula convencional.

Cada ponto da rede BCC possui oito primeiros vizinhos, de modo que

$$z_{\text{BCC}} = 8.$$

A distância entre primeiros vizinhos é

$$d_{\text{nn}} = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

### 9.4.3 Rede cúbica de face centrada (FCC)

Na rede **cúbica de face centrada** (*face-centered cubic*, FCC), existem pontos da rede nos oito vértices e no centro de cada uma das seis faces da célula cúbica convencional.

O número efetivo de pontos da rede por célula convencional é

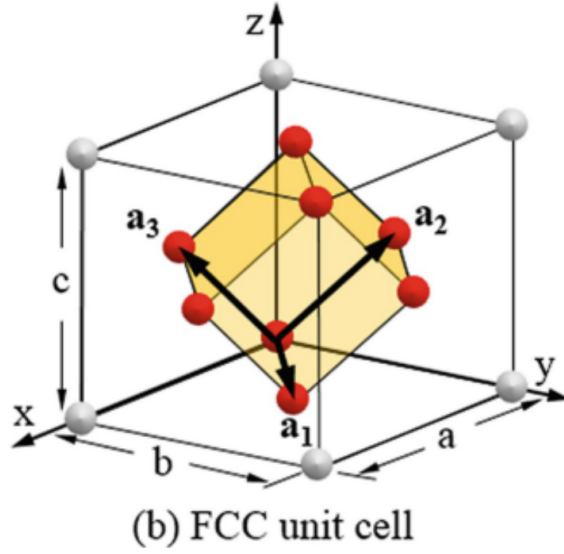


Figure 9.7: Célula unitária FCC.

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$$

Assim, a célula convencional FCC contém quatro pontos da rede.

Uma escolha comum de vetores primitivos é

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}),$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}),$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}).$$

O volume da célula primitiva é

$$\Omega_{\text{FCC}} = \frac{a^3}{4}$$

e corresponde a um quarto do volume da célula convencional.

Cada ponto da rede possui doze primeiros vizinhos,

$$z_{\text{FCC}} = 12,$$

e a distância entre primeiros vizinhos é

$$d_{\text{nn}} = \frac{a}{\sqrt{2}}.$$

A rede FCC apresenta uma alta eficiência de empacotamento e aparece como rede de Bravais de diversas estruturas cristalinas importantes, incluindo estruturas metálicas e a estrutura do diamante.

#### 9.4.4 Rede hexagonal

A rede de Bravais **hexagonal** pode ser descrita por dois vetores primitivos de mesmo comprimento no plano basal, formando um ângulo de  $120^\circ$ , e um terceiro vetor perpendicular a esse plano.

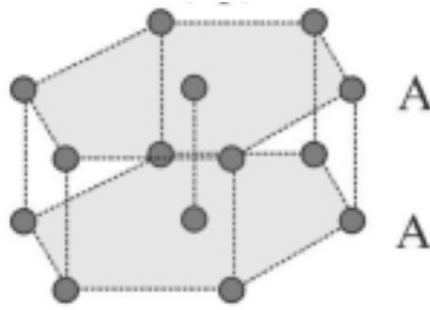


Figure 9.8: Célula unitária da rede hexagonal.

Uma escolha comum é

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},$$

$$\mathbf{a}_2 = a \left( -\frac{1}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{y}} \right),$$

e

$$\mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}}.$$

Assim,

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a, \quad |\mathbf{a}_3| = c,$$

com

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2 \cos 120^\circ.$$

O volume da célula primitiva hexagonal é

$$\Omega_{\text{hex}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

É importante distinguir a **rede de Bravais hexagonal** da estrutura **hexagonal compacta (HCP)**. A rede hexagonal é uma das 14 redes de Bravais, enquanto a estrutura HCP resulta da associação dessa rede a uma base contendo mais de um átomo.

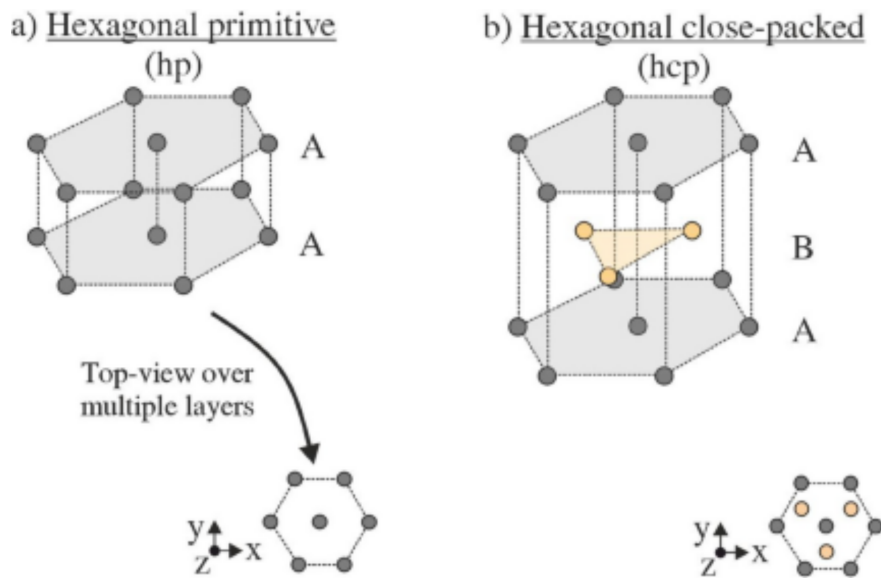


Figure 9.9: Comparação entre rede hexagonal e HCP.

### ! Rede de Bravais e estrutura cristalina

É importante distinguir os conceitos de rede de Bravais e estrutura cristalina. Uma **rede de Bravais** é um conjunto geométrico de pontos equivalentes relacionados por translações da rede. Todos os pontos da rede possuem exatamente a mesma vizinhança e

são geometricamente equivalentes.

Já uma **estrutura cristalina** contém, além da periodicidade da rede, informações sobre a identidade química e a posição dos átomos que compõem a base. Assim, estruturas cristalinas diferentes podem possuir a mesma rede de Bravais, mas bases distintas.

Por exemplo, a estrutura do diamante pode ser descrita por uma rede de Bravais cúbica de face centrada (FCC) associada a uma base contendo dois átomos. Da mesma forma, a estrutura do NaCl também pode ser descrita a partir de uma rede FCC, porém com uma base diferente contendo espécies químicas distintas.

Portanto, estruturas como **diamante**, **NaCl** e **HCP** não devem ser confundidas com redes de Bravais. As redes de Bravais descrevem a simetria translacional, enquanto essas estruturas resultam da combinação de uma rede com uma determinada base atômica.

## 9.5 Estruturas cristalinas importantes

Diversas estruturas cristalinas de interesse em física, química e ciência dos materiais podem ser descritas a partir de uma rede de Bravais associada a uma base contendo um ou mais átomos. A posição de qualquer átomo pode ser escrita como

$$\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_\alpha,$$

onde  $\mathbf{R}_n$  identifica um ponto da rede de Bravais e  $\boldsymbol{\tau}_\alpha$  representa a posição do átomo  $\alpha$  dentro da base.

A seguir serão discutidas três estruturas cristalinas importantes: HCP, diamante e NaCl.

### 9.5.1 Estrutura hexagonal compacta (HCP)

A estrutura **hexagonal compacta** (*hexagonal close-packed*, HCP) não constitui uma rede de Bravais. Ela pode ser descrita por uma rede de Bravais hexagonal associada a uma base contendo dois átomos.

Utilizando os vetores primitivos da rede hexagonal

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},$$

$$\mathbf{a}_2 = a \left( -\frac{1}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{y}} \right),$$

e

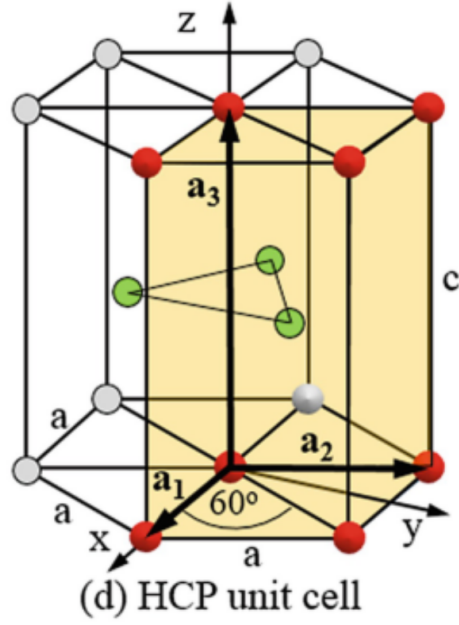


Figure 9.10: Célula unitária HCP.

$$\mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}},$$

uma possível escolha para a base é

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \mathbf{0}$$

e

$$\boldsymbol{\tau}_2 = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3.$$

Em coordenadas fracionárias, podemos escrever

$$\boldsymbol{\tau}_1 = (0, 0, 0)$$

e

$$\boldsymbol{\tau}_2 = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right).$$

Assim, cada célula primitiva da estrutura HCP contém dois átomos.



A estrutura HCP pode ser interpretada como um empilhamento de planos hexagonais compactos na sequência

$$ABABAB \dots$$

O número de coordenação é

$$z_{\text{HCP}} = 12,$$

isto é, cada átomo possui doze primeiros vizinhos.

Para um empacotamento ideal de esferas rígidas, a razão entre os parâmetros de rede é

$$\boxed{\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633}$$

Embora HCP e FCC possuam o mesmo número de coordenação e a mesma eficiência máxima de empacotamento, elas diferem na sequência de empilhamento. Enquanto HCP apresenta

$$ABAB \dots,$$

a estrutura FCC apresenta

$$ABCABC \dots$$

### 9.5.2 Estrutura do diamante

A estrutura do **diamante** pode ser descrita por uma rede de Bravais cúbica de face centrada (FCC) associada a uma base contendo dois átomos idênticos.

Uma possível escolha para a base é

$$\boldsymbol{\tau}_1 = (0, 0, 0)$$

e

$$\boldsymbol{\tau}_2 = \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) a,$$

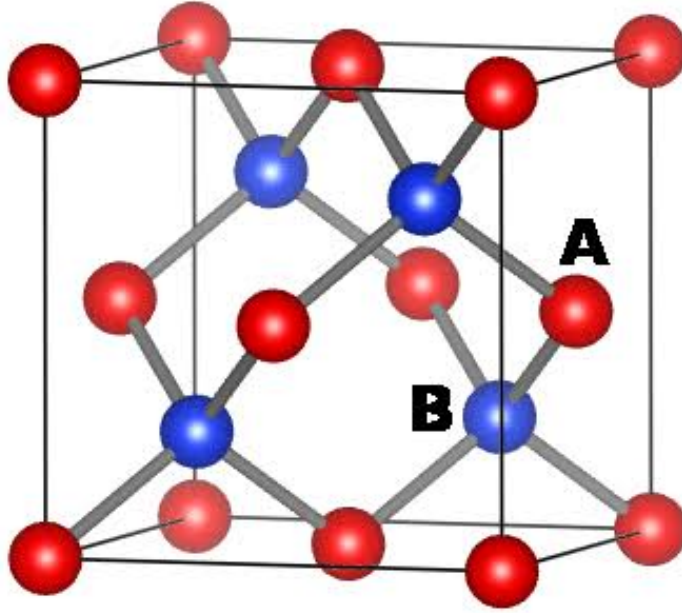


Figure 9.11: Estrutura cristalina do diamante.

onde as coordenadas são dadas em relação aos eixos da célula cúbica convencional de parâmetro de rede  $a$ .

Assim, a estrutura pode ser interpretada como duas sub-redes FCC interpenetrantes, deslocadas uma em relação à outra pelo vetor

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{a}{4} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

A célula convencional FCC contém quatro pontos da rede. Como existem dois átomos na base, a célula convencional da estrutura do diamante contém

$$4 \times 2 = 8$$

átomos.

Cada átomo possui quatro primeiros vizinhos dispostos segundo uma geometria tetraédrica, de modo que

$$z_{\text{diamante}} = 4.$$

A distância entre primeiros vizinhos é

$$d_{nn} = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

A estrutura do diamante é encontrada em materiais importantes como carbono na fase diamante, silício e germânio.

### 9.5.3 Estrutura do NaCl

A estrutura cristalina do **NaCl**, também denominada estrutura *rock salt*, pode ser descrita a partir de uma rede de Bravais FCC associada a uma base contendo dois átomos de espécies diferentes.

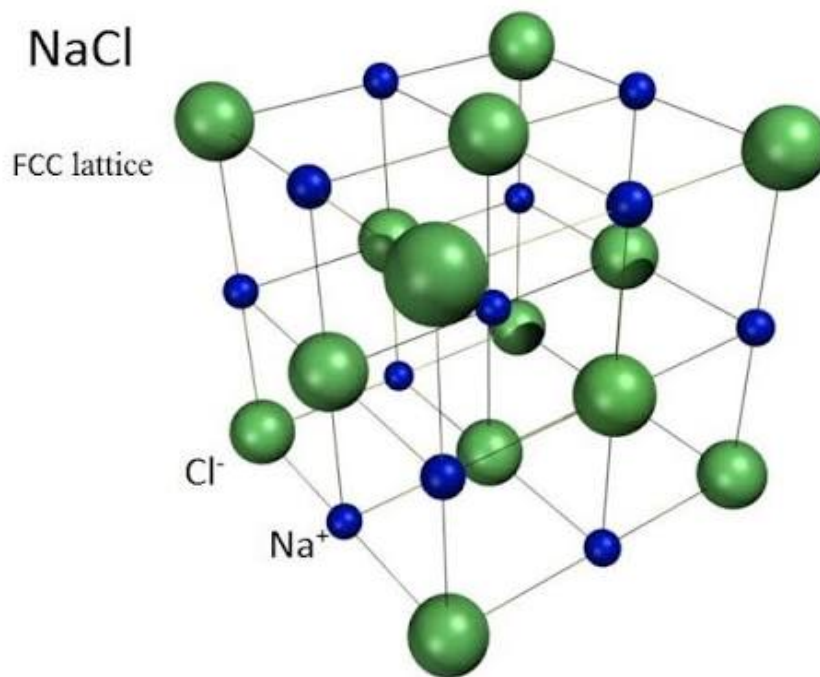


Figure 9.12: Estrutura cristalina do NaCl.

Uma possível escolha para a base é

$$\tau_{\text{Cl}} = (0, 0, 0)$$

e

$$\tau_{\text{Na}} = \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) a.$$

Outras escolhas equivalentes para a origem e para a base são possíveis.

A estrutura também pode ser interpretada como duas sub-redes FCC interpenetrantes, uma formada por íons  $\text{Na}^+$  e outra por íons  $\text{Cl}^-$ , deslocadas uma em relação à outra.

A célula convencional contém quatro pontos da rede FCC. Como a base contém dois átomos, a célula convencional da estrutura NaCl contém

$$4 \text{ Na} + 4 \text{ Cl},$$

totalizando oito átomos.

Cada íon  $\text{Na}^+$  possui seis íons  $\text{Cl}^-$  como primeiros vizinhos, e cada íon  $\text{Cl}^-$  possui seis íons  $\text{Na}^+$  como primeiros vizinhos. Portanto,

$$z_{\text{NaCl}} = 6.$$

A geometria local é octaédrica.

A distância entre primeiros vizinhos é

$$d_{\text{nn}} = \frac{a}{2}$$

A estrutura do NaCl mostra claramente que a rede de Bravais descreve apenas a periodicidade translacional, enquanto a base determina a identidade química dos átomos e sua disposição relativa dentro da célula.

## 9.6 Direções e planos cristalinos

A geometria de uma rede cristalina pode ser descrita não apenas pelos vetores primitivos e pelas posições dos pontos da rede, mas também por direções e famílias de planos. Essas construções são particularmente importantes para descrever propriedades anisotrópicas dos cristais, superfícies, crescimento cristalino e fenômenos de difração.

### 9.6.1 Direções cristalográficas

Uma **direção cristalográfica** é definida por um vetor que conecta dois pontos da rede. Em uma célula convencional, uma direção pode ser escrita como

$$\mathbf{d} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3,$$

onde  $u$ ,  $v$  e  $w$  são números proporcionais às componentes do vetor ao longo dos eixos cristalográficos.

Os índices de uma direção são obtidos reduzindo essas componentes aos menores números inteiros proporcionais e são representados pela notação

$$[uvw]$$

Por exemplo, uma direção paralela ao eixo  $x$  em uma célula cúbica é representada por

$$[100],$$

enquanto a diagonal de uma face é representada por

$$[110],$$

e a diagonal do corpo por

$$[111].$$

Índices negativos são representados por uma barra sobre o número. Por exemplo,

$$[\bar{1}10]$$

representa uma direção com componente negativa ao longo do primeiro eixo cristalográfico.

Uma família de direções equivalentes por operações de simetria é representada utilizando sinais de menor e maior,

$$\langle uvw \rangle$$

Por exemplo, em uma rede cúbica, a família

$$\langle 100 \rangle$$

inclui as direções

$$[100], \quad [010], \quad [001],$$

e suas direções opostas.

### 9.6.2 Planos cristalinos

Um **plano cristalino** é um plano que contém pontos da rede e cuja orientação pode ser especificada em relação aos eixos cristalográficos.

Uma família de planos paralelos pode ser caracterizada pelas distâncias em que um desses planos intercepta os eixos definidos pelos vetores da célula.

Considere um plano que intercepta os eixos cristalográficos nas posições

$$\frac{a}{h}, \quad \frac{b}{k}, \quad \frac{c}{l},$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros da célula. Os números inteiros  $h$ ,  $k$  e  $l$  definem os **índices de Miller** do plano.

### 9.6.3 Índices de Miller

Os índices de Miller são representados pela notação

$$\boxed{hkl}$$

e podem ser obtidos através do seguinte procedimento:

1. determine os pontos onde o plano intercepta os três eixos cristalográficos;
2. escreva esses interceptos em unidades dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ ;
3. tome os inversos desses valores;
4. multiplique por um fator comum de modo a obter os menores números inteiros possíveis.

Por exemplo, considere um plano que intercepta os eixos nas posições

$$a, \quad b, \quad \infty.$$

Em unidades dos parâmetros de rede, os interceptos são

$$1, \quad 1, \quad \infty.$$

Tomando os inversos,

$$1, \quad 1, \quad 0,$$

obtemos o plano

$$\boxed{(110)}$$

O índice zero indica que o plano é paralelo ao eixo correspondente.

Da mesma forma, um plano com interceptos

$$a, \quad \infty, \quad \infty$$

possui índices

$$(100).$$

Índices negativos são indicados por uma barra. Assim,

$$(\bar{1}10)$$

representa um plano que possui intercepto negativo ao longo do primeiro eixo cristalográfico.

Uma família de planos equivalentes por simetria é indicada por chaves,

$$\boxed{\{hkl\}}$$

Por exemplo, em um cristal cúbico,

$$\{100\}$$

representa os planos equivalentes às faces do cubo.

Outros planos podem ser visualizados na Figure 9.13.

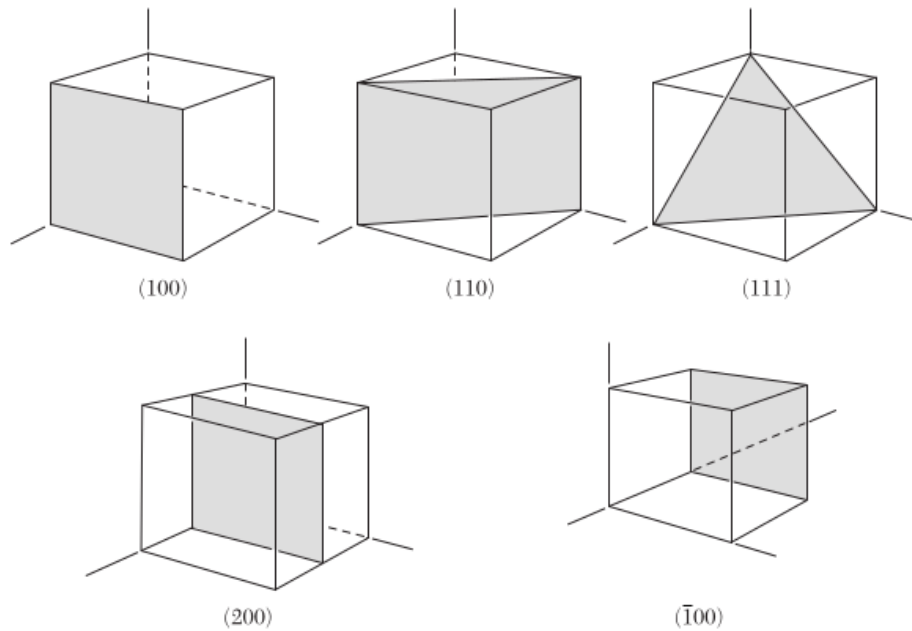


Figure 9.13: Alguns planos cristalinos e seus respectivos índices de Miller. *Fonte: Kittel, p. 12*

#### 9.6.4 Notação para direções e planos

É importante distinguir as diferentes notações utilizadas em cristalografia:

| Notação               | Significado                      |
|-----------------------|----------------------------------|
| $[uvw]$               | uma direção cristalográfica      |
| $\langle uvw \rangle$ | família de direções equivalentes |
| $(hkl)$               | um plano cristalino              |
| $\{hkl\}$             | família de planos equivalentes   |

Em sistemas cúbicos, a direção  $[hkl]$  é perpendicular ao plano  $(hkl)$ . Essa relação simples não é válida, em geral, para células não ortogonais. No próximo capítulo, essa relação será formulada de maneira geral através da rede recíproca.



## 9.7 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas utilizadas para caracterizar a estrutura de materiais cristalinos. Sua origem está na interferência entre ondas eletromagnéticas espalhadas pelos átomos de um cristal.

Como as distâncias interatômicas típicas em sólidos são da ordem de

$$d \sim 1 \text{ \AA},$$

é necessário utilizar radiação com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza para observar efeitos de difração. Os raios X possuem comprimentos de onda adequados para esse propósito.

Quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, os átomos espalham a radiação incidente. Devido à periodicidade da estrutura cristalina, as ondas espalhadas podem interferir construtiva ou destrutivamente dependendo da direção de observação.

A ocorrência de interferência construtiva está relacionada às distâncias entre os planos cristalinos e pode ser descrita pela **lei de Bragg**.

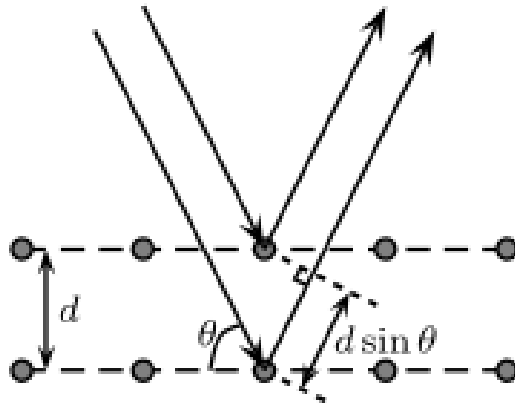


Figure 9.14: Difração de Bragg. *Fonte: Simon, p. 143*

### 9.7.1 Condição de Bragg

Considere duas ondas incidentes sobre dois planos cristalinos paralelos separados por uma distância  $d_{hkl}$ , como ilustrado na Figure 9.14.

A onda espalhada pelo segundo plano percorre uma distância adicional em relação à onda espalhada pelo primeiro plano. A diferença de caminho óptico é

$$\Delta L = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino.

Para que as duas ondas interfiram construtivamente, essa diferença de caminho deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda,

$$\Delta L = n\lambda,$$

com

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Assim, obtemos a **lei de Bragg**,

$$\boxed{2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda} \quad (9.4)$$

onde

- $d_{hkl}$  é a distância entre planos cristalinos consecutivos da família  $(hkl)$ ;
- $\theta$  é o ângulo de Bragg;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;
- $n$  é a ordem da reflexão.

A condição de Bragg determina os ângulos nos quais ocorre interferência construtiva entre as ondas espalhadas por diferentes planos do cristal.

### 9.7.2 Espaçamento interplanar

A distância  $d_{hkl}$  depende da geometria da rede cristalina e dos índices de Miller do plano considerado.

Para um sistema cúbico de parâmetro de rede  $a$ , o espaçamento entre planos da família  $(hkl)$  é dado por

$$\boxed{d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} \quad (9.5)$$

Por exemplo,

$$d_{100} = a,$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

e

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Substituindo essas distâncias na lei de Bragg, é possível determinar os ângulos de difração associados a diferentes famílias de planos cristalinos.

### 9.7.3 Padrão de difração

Experimentalmente, a intensidade da radiação difratada é medida em função do ângulo de espalhamento. Em experimentos convencionais de difração de raios X, é comum representar a intensidade em função de

$$2\theta,$$

onde  $\theta$  é o ângulo que aparece na lei de Bragg.

Cada pico observado no padrão de difração está associado a uma condição de interferência construtiva e pode ser relacionado a uma família de planos ( $hkl$ ) do cristal.

Assim, a posição dos picos fornece informações sobre as distâncias interplanares e, consequentemente, sobre os parâmetros da célula cristalina.

A intensidade dos picos, por outro lado, depende da distribuição dos átomos dentro da célula unitária. Portanto, dois cristais que possuem a mesma rede de Bravais podem apresentar padrões de difração diferentes caso suas bases cristalinas sejam distintas.

A análise de um padrão de difração permite, entre outras aplicações,

- identificar fases cristalinas;
- determinar parâmetros de rede;
- determinar simetrias cristalinas;
- identificar famílias de planos cristalinos;
- obter informações sobre a estrutura atômica do material.

Uma descrição mais geral da difração cristalina será obtida posteriormente utilizando a rede recíproca.

# 10 Teorema de Bloch

Em um cristal ideal, o potencial eletrônico possui a periodicidade da rede de Bravais,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}),$$

onde

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

com

$$n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}.$$

Essa periodicidade constitui uma simetria de translação do Hamiltoniano e impõe condições específicas sobre os estados eletrônicos do cristal.

## 10.1 Simetria de translação

### 10.1.1 Operadores de translação

Definimos o operador de translação  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  pela sua ação sobre uma função  $f(\mathbf{r})$ ,

$$\boxed{\hat{T}_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})} \tag{10.1}$$

onde  $\mathbf{R}$  é um vetor da rede de Bravais.

Como o potencial satisfaz

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}),$$

o Hamiltoniano permanece invariante sob uma translação da rede. Portanto,

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{R}}] = 0} \quad (10.2)$$

para qualquer vetor  $\mathbf{R}$  da rede.

Como os operadores  $\hat{H}$  e  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  comutam, os autoestados do Hamiltoniano podem ser escolhidos simultaneamente como autoestados dos operadores de translação. Assim,

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

e

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \lambda(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}).$$

Utilizando a definição do operador de translação,

$$\boxed{\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \lambda(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})} \quad (10.3)$$

### 10.1.2 Autovalores dos operadores de translação

Os operadores de translação satisfazem a propriedade

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'} = \hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}.$$

Aplicando duas translações sucessivas a um autoestado comum,

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'}\psi = \lambda(\mathbf{R})\lambda(\mathbf{R}')\psi.$$

Por outro lado,

$$\hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi = \lambda(\mathbf{R} + \mathbf{R}')\psi.$$

Portanto,

$$\boxed{\lambda(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = \lambda(\mathbf{R})\lambda(\mathbf{R}')} \quad (10.4)$$

O operador de translação é unitário e, portanto, preserva a norma da função de onda,

$$\langle \hat{T}_{\mathbf{R}}\psi | \hat{T}_{\mathbf{R}}\psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle.$$

Como

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi = \lambda(\mathbf{R})\psi,$$

segue que

$$|\lambda(\mathbf{R})|^2 = 1.$$

Assim, os autovalores dos operadores de translação possuem módulo unitário e podem ser escritos na forma

$$\boxed{\lambda(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}} \quad (10.5)$$

onde  $\mathbf{k}$  é um vetor de onda.

Dessa forma,

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (10.6)$$

O fator  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  representa a fase adquirida pela função de onda após uma translação por um vetor da rede.

## 10.2 Transformada de Fourier e funções periódicas

Considere uma função contínua  $f(\mathbf{r})$ . Sua transformada de Fourier pode ser definida por

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \mathcal{F}\{f(\mathbf{r})\} = \int_{\mathbb{R}^3} f(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (10.7)$$

e sua transformada inversa por

$$f(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{f}(\mathbf{k})\} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{f}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k}. \quad (10.8)$$

A transformada de Fourier permite representar uma função em termos de suas componentes de onda plana.

Por exemplo,

$$f(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

possui transformada

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0}.$$

Por outro lado,

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$$

corresponde à função

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}}.$$

### 10.2.1 Funções periódicas

Para um cristal, estamos particularmente interessados em funções que apresentam a periodicidade da rede,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}).$$

Uma função periódica pode ser expandida em uma série de Fourier,

$$\boxed{f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}} \quad (10.9)$$

onde os vetores  $\mathbf{G}$  devem ser compatíveis com a periodicidade da rede.

Aplicando uma translação,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}.$$

Assim,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}.$$

Para que

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}),$$

devemos ter

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$$

para qualquer vetor  $\mathbf{R}$  da rede direta.

Isso implica

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (10.10)$$

Os vetores  $\mathbf{G}$  que satisfazem essa relação formam a chamada **rede recíproca**.

### 10.3 Rede recíproca

Considere uma rede direta definida pelos vetores primitivos

$$\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_3.$$

A rede recíproca é definida por três vetores primitivos

$$\mathbf{b}_1, \quad \mathbf{b}_2, \quad \mathbf{b}_3,$$

que satisfazem

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (10.11)$$

Uma escolha explícita para esses vetores é

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$



e

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

Qualquer vetor da rede recíproca pode então ser escrito como

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (10.12)$$

com

$$m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}.$$

Para um vetor da rede direta,

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

temos

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi (m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3).$$

Portanto,

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1,$$

como exigido pela periodicidade da rede.

### 10.3.1 Volume da célula recíproca

O volume da célula primitiva da rede direta é

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|.$$

Analogamente, o volume da célula primitiva da rede recíproca é

$$\Omega^* = |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)|.$$

Utilizando as definições dos vetores recíprocos, obtemos

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (10.13)$$

Essa relação mostra a natureza inversa entre os espaços direto e recíproco: quanto maior a célula primitiva no espaço real, menor será a célula correspondente no espaço recíproco.

### 10.3.2 Planos cristalinos e rede recíproca

A rede recíproca também fornece uma descrição natural das famílias de planos cristalinos.

Para uma família de planos com índices de Miller  $(hkl)$ , definimos

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (10.14)$$

Os planos dessa família podem ser representados pela condição

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r} = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (10.15)$$

O vetor  $\mathbf{G}_{hkl}$  é perpendicular aos planos da família  $(hkl)$ .

A distância entre dois planos consecutivos é dada por

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (10.16)$$

Essa relação fornece a conexão entre a geometria dos planos cristalinos no espaço real e os vetores da rede recíproca.

## 10.4 Zona de Brillouin

A rede recíproca possui uma construção análoga à célula de Wigner–Seitz definida para a rede direta.

A **primeira zona de Brillouin** é a célula de Wigner–Seitz da rede recíproca. Ela corresponde à região do espaço recíproco formada pelos pontos que estão mais próximos da origem

$$\mathbf{G} = \mathbf{0}$$

do que de qualquer outro ponto da rede recíproca.

A primeira zona de Brillouin desempenha um papel central na descrição dos estados eletrônicos de sólidos, pois vetores de onda que diferem por um vetor da rede recíproca possuem o mesmo comportamento sob translações da rede.

Considere

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}.$$

Para uma translação  $\mathbf{R}$ ,

$$e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}}.$$

Assim,

$$e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}}.$$

Como

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1,$$

temos

$$e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}.$$

Portanto,

$$\boxed{\mathbf{k} \equiv \mathbf{k} + \mathbf{G}} \quad (10.17)$$

em relação à simetria translacional do cristal.

Por essa razão, é suficiente considerar valores de  $\mathbf{k}$  pertencentes à primeira zona de Brillouin.

#### **i** Note

Os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin são frequentemente identificados por símbolos como  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $K$  e  $M$ . Esses pontos terão um papel importante posteriormente na representação da estrutura de bandas eletrônicas.

## 10.5 Teorema de Bloch

A relação obtida anteriormente para um autoestado do operador de translação é

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Definimos agora a função

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Aplicando uma translação da rede,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Utilizando a propriedade de translação da função de onda,

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

obtemos

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Portanto,

$$\boxed{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}$$

isto é,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  apresenta a mesma periodicidade da rede cristalina.

Consequentemente, os autoestados de um Hamiltoniano periódico podem ser escritos como

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (10.18)$$

Esse resultado é conhecido como **teorema de Bloch**.

Em um sólido, existem diferentes estados eletrônicos associados a um mesmo vetor  $\mathbf{k}$ . Introduzindo o índice de banda  $n$ , a forma geral de um estado de Bloch é

$$\boxed{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (10.19)$$

onde

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

O índice  $n$  identifica a banda eletrônica, enquanto  $\mathbf{k}$  caracteriza o estado dentro dessa banda.

Os autovalores associados a esses estados podem ser escritos como

$$E_n(\mathbf{k}),$$

formando conjuntos contínuos de energias ao longo da zona de Brillouin.

No contexto da Teoria do Funcional da Densidade, os estados de Kohn–Sham de um sólido também possuem a forma de Bloch,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

e seus autovalores serão representados por

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}}.$$

Essa propriedade será utilizada no próximo capítulo para formular as equações de Kohn–Sham em sistemas periódicos utilizando bases de ondas planas e amostragem da zona de Brillouin.

# 11 DFT em Sólidos

A Teoria do Funcional da Densidade é um dos métodos mais utilizados para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos. A formulação das equações de Kohn–Sham permanece essencialmente a mesma apresentada para sistemas moleculares, mas a periodicidade do cristal permite explorar a simetria translacional do sistema e utilizar representações particularmente convenientes para cálculos numéricos.

Para um sólido cristalino, o potencial externo produzido pelos núcleos satisfaz

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}),$$

onde  $\mathbf{R}$  é um vetor da rede de Bravais. Consequentemente, a densidade eletrônica e o potencial efetivo de Kohn–Sham também apresentam a periodicidade da rede,

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r})$$

e

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{KS}}(\mathbf{r}).$$

As equações de Kohn–Sham podem então ser escritas como

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

em unidades atômicas, onde  $n$  representa o índice da banda e  $\mathbf{k}$  é um vetor pertencente à primeira zona de Brillouin.

De acordo com o teorema de Bloch, os orbitais de Kohn–Sham podem ser escritos como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

onde a função  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  possui a periodicidade da rede,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Essa propriedade constitui a base para a representação dos orbitais eletrônicos em termos de ondas planas.

## 11.1 Base de ondas planas

Como a função periódica  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  possui a periodicidade da rede cristalina, ela pode ser expandida em uma série de Fourier formada por vetores  $\mathbf{G}$  da rede recíproca,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}.$$

Substituindo essa expansão na forma de Bloch, obtemos

$$\boxed{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}} \quad (11.1)$$

Assim, para cada valor de  $\mathbf{k}$ , o orbital de Kohn–Sham é representado por uma combinação linear de ondas planas com vetores de onda

$$\mathbf{k} + \mathbf{G}.$$

As ondas planas constituem uma base particularmente conveniente para sistemas periódicos porque são naturalmente compatíveis com as condições periódicas de contorno e não estão associadas a posições atômicas específicas.

Além disso, a ação do operador de energia cinética sobre uma onda plana é simples,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.$$

Portanto, o operador de energia cinética é diagonal na representação de ondas planas.

Em contrapartida, funções de onda eletrônicas reais podem apresentar variações muito rápidas próximas aos núcleos. A descrição dessas oscilações utilizando ondas planas exigiria um número muito grande de funções de base. Essa dificuldade motiva o uso de pseudopotenciais ou do método PAW, que serão discutidos posteriormente.

## 11.2 Energia de corte

A expansão da Equation 11.1 contém, formalmente, um número infinito de vetores da rede recíproca. Em um cálculo computacional, essa expansão deve ser truncada.

A energia cinética associada a uma onda plana é

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$$

em unidades atômicas.

Define-se então uma **energia de corte**,  $E_{\text{cut}}$ , de modo que apenas ondas planas que satisfaçam

$$\boxed{\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}} \quad (11.2)$$

sejam incluídas na expansão.

Geometricamente, essa condição corresponde à inclusão dos vetores  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  localizados dentro de uma esfera no espaço recíproco de raio

$$G_{\text{max}} \simeq \sqrt{2E_{\text{cut}}}.$$

Quanto maior a energia de corte, maior o número de ondas planas utilizadas na expansão e, consequentemente, maior o custo computacional do cálculo.

Por outro lado, uma energia de corte muito baixa resulta em uma base insuficiente para representar adequadamente os orbitais eletrônicos.

Assim,  $E_{\text{cut}}$  constitui um dos principais parâmetros de convergência em cálculos utilizando ondas planas.

### ! Important

O valor adequado de  $E_{\text{cut}}$  não é universal. Ele depende principalmente do pseudopotencial ou do conjunto PAW utilizado e dos elementos químicos presentes no sistema. Dessa forma, a energia de corte deve ser submetida a testes de convergência.

Um teste de convergência pode ser realizado calculando, por exemplo, a energia total para valores crescentes de  $E_{\text{cut}}$  até que a variação da propriedade de interesse se torne menor que uma tolerância previamente estabelecida.



## 11.3 Pseudopotenciais

Os elétrons de um átomo podem ser separados, de maneira aproximada, entre **elétrons de caroço** e **elétrons de valência**.

Os elétrons de caroço estão fortemente ligados ao núcleo e geralmente apresentam pouca participação direta nas ligações químicas. Já os elétrons de valência são responsáveis pela maior parte das propriedades químicas e eletrônicas do material.

Próximo ao núcleo, o forte potencial coulombiano produz funções de onda que apresentam variações espaciais rápidas. Além disso, as funções de onda dos elétrons de valência devem permanecer ortogonais aos estados eletrônicos de caroço, introduzindo oscilações adicionais nessa região.

Uma representação direta dessas funções por ondas planas exigiria energias de corte muito elevadas.

A ideia central de um **pseudopotencial** é substituir o potencial produzido pelo núcleo e pelos elétrons de caroço por um potencial efetivo mais suave que atua apenas sobre os elétrons de valência.

Esquemáticamente,

$$V_{\text{núcleo}} + V_{\text{caroço}} \longrightarrow V_{\text{pseudo}}.$$

A função de onda de valência verdadeira é então substituída por uma pseudofunção de onda que reproduz seu comportamento fora de uma determinada região próxima ao núcleo, mas apresenta uma forma mais suave no interior dessa região, como ilustrado na Figure 11.1.

Como consequência, a pseudofunção de onda pode ser representada utilizando um número significativamente menor de ondas planas.

Uma característica importante dos pseudopotenciais é a **transferibilidade**, isto é, sua capacidade de reproduzir adequadamente as propriedades do átomo em diferentes ambientes químicos.

Entre as classes de pseudopotenciais utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica encontram-se os pseudopotenciais de conservação de norma e os pseudopotenciais ultrasoft.

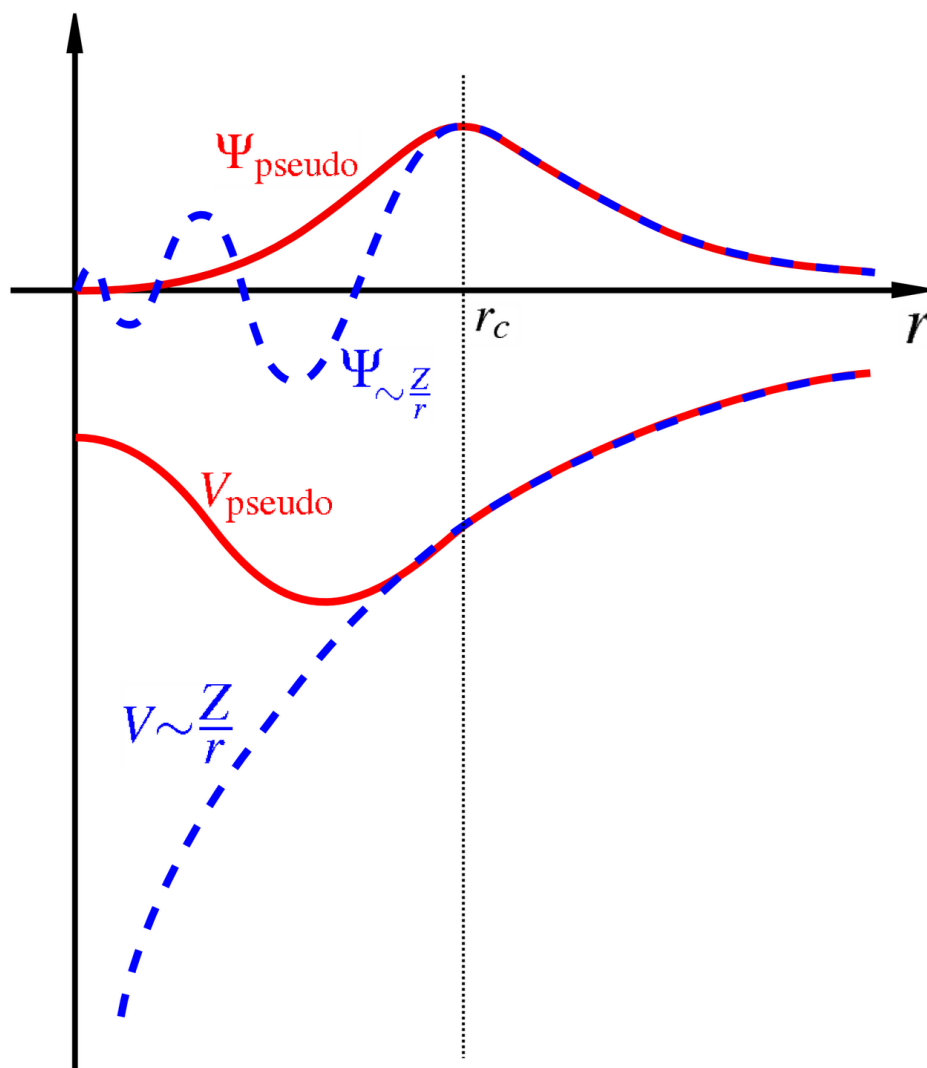


Figure 11.1: Comparação entre função de onda all-electron e pseudofunção de onda. *Fonte: wikipedia*

### 11.3.1 Pseudopotenciais de conservação de norma

Nos pseudopotenciais de conservação de norma, a pseudofunção de onda é construída de forma que coincida com a função de onda *all-electron* fora de um raio de corte  $r_c$ .

Além disso, a carga integrada dentro da região do caroço é preservada,

$$\int_0^{r_c} |\psi_{\text{pseudo}}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr,$$

onde  $\psi_{\text{AE}}$  representa a função de onda *all-electron*.

Essa condição contribui para a transferibilidade do pseudopotencial entre diferentes ambientes químicos.

### 11.3.2 Pseudopotenciais ultrasoft

Nos pseudopotenciais **ultrasoft**, a condição de conservação de norma é relaxada. Isso permite construir pseudofunções ainda mais suaves e, conseqüentemente, utilizar energias de corte menores.

A redução no tamanho da base de ondas planas pode produzir uma economia computacional significativa, especialmente para elementos cujos orbitais de valência apresentam forte localização espacial.

Em contrapartida, a formulação passa a exigir termos adicionais relacionados à reconstrução da densidade eletrônica.

## 11.4 Projetor de Onda Aumentada (PAW)

O método **Projector Augmented-Wave** (PAW) fornece uma abordagem que combina características dos métodos *all-electron* com a eficiência computacional das representações suaves utilizadas em métodos de pseudopotencial.

A ideia central do PAW consiste em relacionar uma função de onda auxiliar suave,

$$|\tilde{\psi}\rangle,$$

à função de onda *all-electron*,

$$|\psi\rangle,$$

através de uma transformação linear,

$$|\psi\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}\rangle$$

A função auxiliar  $\tilde{\psi}$  é suficientemente suave para ser representada eficientemente por uma base de ondas planas.

Nas regiões próximas aos núcleos, denominadas **regiões de aumento**, a função *all-electron* é reconstruída a partir de funções parciais atômicas.

A transformação PAW pode ser escrita de forma esquemática como

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i \left( |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle,$$

onde

- $|\phi_i\rangle$  são funções parciais *all-electron*;
- $|\tilde{\phi}_i\rangle$  são funções parciais auxiliares suaves;
- $|\tilde{p}_i\rangle$  são funções projetoras.

Fora das regiões próximas aos núcleos,

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}),$$

de modo que a correção é necessária apenas dentro das regiões de aumento.

O método PAW permite, portanto, trabalhar numericamente com funções suaves enquanto mantém a possibilidade de reconstruir informações associadas ao comportamento *all-electron*.

Por apresentar boa precisão e custo computacional relativamente baixo, o método PAW é amplamente empregado em cálculos de DFT para sólidos.

## 11.5 Malhas Monkhorst–Pack

As propriedades eletrônicas de um sólido dependem dos estados associados aos diferentes vetores  $\mathbf{k}$  da primeira zona de Brillouin.

Grandezas físicas frequentemente envolvem integrais da forma

$$\frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k},$$

onde  $\Omega_{\text{BZ}}$  representa o volume da primeira zona de Brillouin.

Em um cálculo computacional, essa integral é aproximada por uma soma sobre um conjunto finito de pontos,

$$\boxed{\frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \approx \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})} \quad (11.3)$$

onde  $w_{\mathbf{k}}$  representa o peso associado a cada ponto  $\mathbf{k}$ .

Uma das estratégias mais utilizadas para realizar essa amostragem consiste nas **malhas Monkhorst–Pack**, que distribuem os pontos  $\mathbf{k}$  de maneira regular na zona de Brillouin.

Uma malha pode ser especificada por

$$N_1 \times N_2 \times N_3,$$

onde  $N_i$  corresponde ao número de divisões ao longo de cada direção da rede recíproca.

Por exemplo,

$$4 \times 4 \times 4$$

representa uma malha tridimensional com quatro divisões em cada direção.

O número efetivo de pontos utilizados no cálculo pode ser reduzido utilizando as simetrias do cristal, pois diferentes pontos da zona de Brillouin podem ser equivalentes por operações de simetria.

### 11.5.1 Relação entre a célula real e a malha de pontos $\mathbf{k}$

Existe uma relação inversa entre o tamanho da célula no espaço real e o tamanho da zona de Brillouin.

De forma qualitativa,

$$\boxed{\text{célula real maior} \quad \Longleftrightarrow \quad \text{zona de Brillouin menor}}$$

Consequentemente, sistemas descritos por células primitivas pequenas geralmente requerem malhas de pontos  $\mathbf{k}$  relativamente densas.

Por outro lado, supercélulas grandes possuem zonas de Brillouin menores e podem frequentemente ser descritas utilizando malhas menos densas.

No limite de células muito grandes, pode ser suficiente utilizar apenas o ponto

$$\mathbf{k} = 0,$$

denominado **ponto  $\Gamma$** .

### 11.5.2 Convergência com relação à malha de pontos $\mathbf{k}$

Assim como ocorre com a energia de corte, a densidade da malha de pontos  $\mathbf{k}$  deve ser determinada através de testes de convergência.

Por exemplo, pode-se comparar uma sequência de cálculos utilizando

$$2 \times 2 \times 2,$$

$$4 \times 4 \times 4,$$

$$6 \times 6 \times 6,$$

$$8 \times 8 \times 8,$$

até que a energia total ou outra propriedade de interesse apresente variações suficientemente pequenas.

Materiais metálicos geralmente exigem uma amostragem mais densa da zona de Brillouin devido à presença de estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi.

## 11.6 Cálculo SCF em sólidos

As equações de Kohn–Sham dependem da própria densidade eletrônica através dos potenciais de Hartree e de troca e correlação. Por esse motivo, devem ser resolvidas de maneira autoconsistente.

O procedimento é semelhante ao ciclo SCF utilizado em sistemas moleculares, mas, em sólidos, as equações devem ser resolvidas para um conjunto de pontos  $\mathbf{k}$  da zona de Brillouin.

Partimos de uma estimativa inicial para a densidade,

$$\rho^{(0)}(\mathbf{r}).$$

A partir dessa densidade, construímos o potencial efetivo de Kohn–Sham,

$$V_{\text{KS}}^{(0)}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho^{(0)}](\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}[\rho^{(0)}](\mathbf{r}).$$

Em seguida, resolvemos as equações

$$\hat{H}_{\text{KS}}^{(0)}\psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} = \varepsilon_{n\mathbf{k}}^{(0)}\psi_{n\mathbf{k}}^{(0)}$$

para os diferentes pontos  $\mathbf{k}$  utilizados na amostragem da zona de Brillouin.

A partir dos orbitais obtidos, uma nova densidade é construída,

$$\boxed{\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_n f_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2} \quad (11.4)$$

onde  $f_{n\mathbf{k}}$  representa a ocupação do estado eletrônico  $(n, \mathbf{k})$ .

A nova densidade pode então ser combinada com a densidade da iteração anterior,

$$\rho_{\text{in}}^{(n+1)} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^{(n)} + \alpha\rho_{\text{out}}^{(n)},$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro de mistura.

O processo é repetido até que uma condição de convergência seja satisfeita, por exemplo,

$$|E^{(n+1)} - E^{(n)}| < \varepsilon_E,$$

e/ou

$$\left\| \rho^{(n+1)} - \rho^{(n)} \right\| < \varepsilon_{\rho}.$$

O ciclo autoconsistente pode ser representado esquematicamente por

$$\rho^{(0)} \longrightarrow V_{\text{KS}} \longrightarrow \psi_{n\mathbf{k}} \longrightarrow \rho^{(1)} \longrightarrow V_{\text{KS}} \longrightarrow \dots$$

até que a densidade eletrônica e a energia total estejam convergidas.

### 11.6.1 Ocupação dos estados

Em isolantes e semicondutores a separação entre bandas ocupadas e desocupadas é normalmente bem definida.

Em metais, entretanto, existem estados próximos ao nível de Fermi cuja ocupação varia rapidamente com a energia. Isso pode dificultar a integração numérica sobre a zona de Brillouin e a convergência do ciclo SCF.

Uma estratégia comum consiste em utilizar ocupações suavizadas, ou *smearing*, em torno do nível de Fermi.

Por exemplo, utilizando a distribuição de Fermi–Dirac,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1},$$

onde  $\mu$  representa o potencial químico eletrônico.

O parâmetro utilizado para controlar o *smearing* deve ser escolhido cuidadosamente, pois valores excessivamente elevados podem modificar artificialmente as propriedades eletrônicas do sistema.

### 11.6.2 Convergência dos cálculos

Um cálculo de DFT em sólidos deve ser acompanhado de testes sistemáticos de convergência numérica.

Entre os principais parâmetros encontram-se:

- a energia de corte  $E_{\text{cut}}$ ;
- a densidade da malha de pontos  $\mathbf{k}$ ;
- o tamanho da célula ou supercélula;
- o número de bandas incluídas no cálculo;
- os parâmetros utilizados na ocupação dos estados eletrônicos.

O objetivo de um teste de convergência não é obter parâmetros numericamente infinitos, mas identificar valores para os quais a propriedade física de interesse apresenta variações menores que a precisão desejada.

Por exemplo, para a energia de corte podemos avaliar

$$\Delta E(E_{\text{cut}}) = E(E_{\text{cut}}) - E(E_{\text{cut}}^{\text{ref}}),$$

e aumentar progressivamente  $E_{\text{cut}}$  até que



$$|\Delta E| < \varepsilon,$$

onde  $\varepsilon$  representa a tolerância escolhida.

O mesmo princípio deve ser utilizado para determinar uma malha adequada de pontos  $\mathbf{k}$ .

**! Important**

Os parâmetros de convergência devem ser avaliados para a propriedade que será estudada. Um valor de  $E_{\text{cut}}$  ou uma malha de pontos  $\mathbf{k}$  suficiente para convergir a energia total pode não ser necessariamente suficiente para convergir forças, tensões, diferenças de energia ou outras propriedades.

## **12 Estrutura Eletrônica de Sólidos**

**12.1 Densidade de Estados**

**12.2 Estrutura de Bandas**

**12.3 DOS projetada**

**12.4 Metais, semicondutores e isolantes**

## **Part IV**

# **Aplicações Computacionais**

## 13 PySCF

Nesse capítulo vamos apresentar o pacote PySCF, que é uma biblioteca de código aberto para cálculos de química quântica. O PySCF é escrito em Python e C, e oferece uma ampla gama de funcionalidades para cálculos de estrutura eletrônica, incluindo métodos de Hartree-Fock, DFT, e métodos pós-Hartree-Fock.

Seu website oficial é <https://pyscf.org>, onde você pode encontrar documentação detalhada, tutoriais e exemplos de uso.

### 13.1 Instalação

A instalação do PySCF pode ser feita facilmente usando o gerenciador de pacotes `pip`. Para instalar o PySCF, você pode executar o seguinte comando no terminal:

```
pip install pyscf
```

Você pode verificar se a instalação foi bem-sucedida executando o seguinte comando no terminal:

```
python -c "import pyscf; print(pyscf.__version__)"
```

### 13.2 Criando uma molécula

No PySCF, você pode criar uma molécula usando a classe `Mole` do módulo `gto`.

A seguir, apresentamos um exemplo de como criar uma molécula de hidrogênio (H<sub>2</sub>) com a base `sto-3g`:

```
from pyscf import gto

mol_h2 = gto.M(
    atom = [['H',(0, 0, 0)], ['H',(1, 0, 0)]],
    basis = 'sto-3g')
```

Outro exemplo é a criação de uma molécula de água (H<sub>2</sub>O) com a base 6-31g:

```
mol_h2o = gto.M(  
    atom = [['O',(0, 0, 0)], ['H',(0.7586, 0.5043, 0)], ['H',(-0.7586, 0.5043, 0)]],  
    basis = '6-31g')
```

As unidades de distância são em Angstroms, e a base especificada é usada para os cálculos eletrônicos.

## 13.3 Cálculos Auto-Consistentes de Energia

### Tip

Os exemplos contidos nesta seção podem ser executados em um ambiente de notebook, como o Jupyter Notebook ou Google Colab. Para executar este notebook no Google Colab, você pode clicar no link:  [Open in Colab](#)

### 13.3.1 Cálculos de Hartree-Fock

No PySCF, você pode realizar um cálculo de Hartree-Fock usando a classe RHF (Restricted Hartree-Fock) do módulo `scf`.

A seguir, apresentamos um exemplo de como realizar um cálculo de Hartree-Fock para a molécula de hidrogênio (H<sub>2</sub>):

```
from pyscf import scf  
  
rhf_h2 = scf.RHF(mol_h2)  
e_h2 = rhf_h2.kernel()
```

com `e_h2` contendo o valor da energia de Hartree-Fock para a molécula de hidrogênio (em unidades atômicas de energia, Hartree) e o output do cálculo será algo como:

```
converged SCF energy = -1.06610864931794
```

Para a molécula de água (H<sub>2</sub>O), o cálculo de Hartree-Fock seria realizado da seguinte forma:

```
rhf_h2o = scf.RHF(mol_h2o)
e_h2o = rhf_h2o.kernel()
```

cujo output será algo como:

```
converged SCF energy = -75.982010306225
```

### 13.3.2 Cálculos de DFT

No PySCF, você pode realizar um cálculo de DFT usando a classe **RKS** (Restricted Kohn-Sham) do módulo **scf**.

A seguir, apresentamos um exemplo de como realizar um cálculo de DFT para a molécula de água (H<sub>2</sub>O) usando o funcional B3LYP:

```
from pyscf import scf

rks_h2o = scf.RKS(mol_h2o)
rks_h2o.xc = 'b3lyp'
e_h2o_dft = rks_h2o.kernel()
```

cujo output será algo como:

```
converged SCF energy = -76.3780493873302
```

## 13.4 Orbitais moleculares e Densidade Eletrônica



Tip

Para executar este notebook no Google Colab, você pode clicar no link:



### 13.4.1 Orbitais Moleculares

No PySCF, você pode acessar os orbitais moleculares (MOs) e suas energias após a convergência do cálculo de Hartree-Fock ou DFT.

```

from pyscf.tools import cubegen # para exportar arquivos cube

hartree_to_ev = 27.2114 # Conversão de Hartree para eV

# Exportando os 8 primeiros orbitais moleculares
for i in range(8):
    cubegen.orbital(mol_h2o, f'h2o_mo_id{i+1}.cube', rhf_h2o.mo_coeff[:,i])
    print(f"MO {i+1} energy: {rhf_h2o.mo_energy[i]*hartree_to_ev} eV")

```

cujo output será algo como:

```

MO 1 energy: -559.0648505073075 eV
MO 2 energy: -37.35824208425234 eV
MO 3 energy: -20.472436335886574 eV
MO 4 energy: -15.010271665557314 eV
MO 5 energy: -13.620368424502718 eV
MO 6 energy: 5.892416334684666 eV
MO 7 energy: 8.489434880237042 eV
MO 8 energy: 30.794397465074287 eV

```

e os arquivos `h2o_mo_id1.cube`, `h2o_mo_id2.cube`, ..., `h2o_mo_id8.cube` serão gerados, podendo ser visualizados em softwares de visualização molecular, como o VESTA.

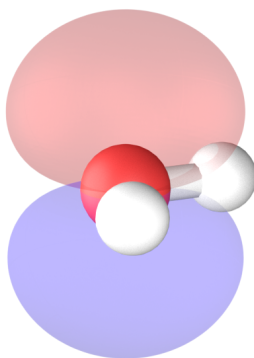


Figure 13.1: Orbital HOMO da água calculado usando o PySCF e visualizado no Blender

Outro comando útil é o método `analyze()` que fornece informações detalhadas sobre a densidade eletrônica, populações de Mulliken, energias dos orbitais moleculares, entre outros dados:

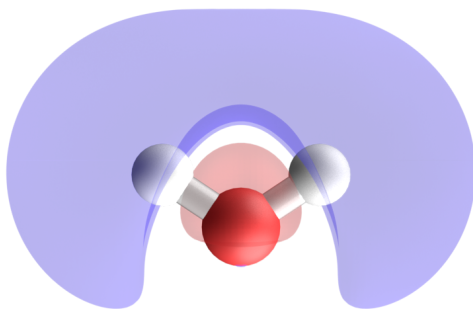


Figure 13.2: Orbital LUMO da água calculado usando o PySCF e visualizado no Blender

```
rhf_h2o.analyze()
```

cujo output será algo como:

```
**** MO energy ****
MO #1  energy= -20.5452439237712  occ= 2
MO #2  energy= -1.37288938034252  occ= 2
MO #3  energy= -0.752347778353432  occ= 2
MO #4  energy= -0.551617030566502  occ= 2
MO #5  energy= -0.500539054385394  occ= 2
MO #6  energy= 0.216542196825032  occ= 0
MO #7  energy= 0.311980819812176  occ= 0
MO #8  energy= 1.13167266164454  occ= 0
MO #9  energy= 1.16714239571367  occ= 0
MO #10 energy= 1.18839667472837  occ= 0
MO #11 energy= 1.21799463765162  occ= 0
MO #12 energy= 1.40648729738536  occ= 0
MO #13 energy= 1.67628216207442  occ= 0
  ** Mulliken atomic charges **
charge of  O =   -0.66401
charge of  H =    0.33200
charge of  H =    0.33200
Dipole moment(X, Y, Z, Debye):  0.00000,  2.45844, -0.00000
((array([1.99998907e+00, 1.59484969e+00, 3.37983153e-03, 1.32200180e+00,
        1.73548741e+00, 1.99560867e+00, 6.39191091e-03, 1.90976617e-03,
```



```
4.39132862e-03, 6.46096227e-01, 2.18990368e-02, 6.46096227e-01,  
2.18990368e-02]],  
array([-0.66400947, 0.33200474, 0.33200474])),  
array([ 1.25552744e-14, 2.45844212e+00, -1.20462032e-16]))
```

### 13.4.2 Densidade eletrônica

No PySCF, você pode calcular a densidade eletrônica usando o método `get_density()` do objeto de cálculo SCF. A densidade eletrônica é uma função que descreve a distribuição de elétrons na molécula.

```
cubegen.density(mol_h2o, 'h2o_den.cube', rhf_h2o.make_rdm1())
```

cujos output será um arquivo `h2o_den.cube` que pode ser visualizado em softwares de visualização molecular, como o VESTA.

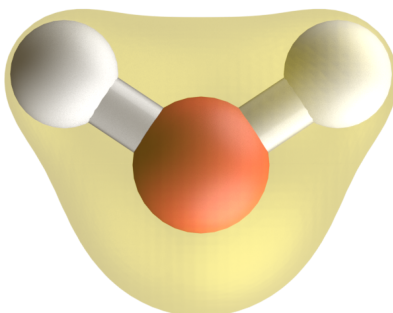


Figure 13.3: Superfície de isodensidade eletrônica da água (0.1 em a.u.) calculado usando o PySCF e visualizado no Blender

### 13.4.3 Potencial eletrostático molecular

No PySCF, você pode calcular o potencial eletrostático molecular (MEP) usando o método `get_mep()` do objeto de cálculo SCF. O MEP é uma função que descreve a distribuição do potencial elétrico gerado pelos elétrons e núcleos da molécula.

```
cubegen.mep(mol_h2o, 'h2o_pot.cube', rhf_h2o.make_rdm1())
```

cujo output será um arquivo `h2o_pot.cube` que pode ser visualizado em softwares de visualização molecular, como o VESTA.

## 14 VASP

Nesse capítulo vamos apresentar o pacote VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), que é um software comercial amplamente utilizado para cálculos de estrutura eletrônica e simulações de materiais. O VASP é baseado em métodos de DFT (Density Functional Theory) e oferece uma ampla gama de funcionalidades para cálculos de propriedades eletrônicas, estruturais e dinâmicas de materiais.

### 14.1 Instalação no Linux

Para instalar o VASP no Linux, siga os passos abaixo:

1. **Obtenha uma licença do VASP:** O VASP é um software comercial, portanto, você precisará adquirir uma licença para usá-lo. Visite o site oficial do VASP (<https://www.vasp.at/>) para obter informações sobre como adquirir uma licença.
2. **Baixe o código-fonte do VASP:** Após obter a licença, você poderá baixar o código-fonte do VASP a partir do site oficial. Certifique-se de baixar a versão compatível com o seu sistema operacional.
3. **Instale as dependências necessárias:** Antes de compilar o VASP, você precisará instalar algumas dependências, como compiladores Fortran e C, bibliotecas MPI e BLAS/LAPACK.

Você pode instalar essas dependências usando o gerenciador de pacotes do Ubuntu:

```
sudo apt update
sudo apt install rsync make build-essential g++ gfortran libopenblas-dev libopenmpi-dev libs
```

ou no caso do Fedora:

```
sudo dnf install rsync gcc gcc-c++ gcc-gfortran openblas-devel openmpi-devel scalapack-openmp
```

e modifique o arquivo `~/.bashrc` para incluir as variáveis de ambiente do OpenMPI:

```
export PATH=/usr/lib64/openmpi/bin:$PATH
export LD_LIBRARY_PATH=/usr/lib64/openmpi/lib:$LD_LIBRARY_PATH
```

e recarregue o arquivo `~/.bashrc`:

```
source ~/.bashrc
```

4. **Compile o VASP:** Navegue até o diretório onde você decompactou o código-fonte do VASP e siga as seguintes instruções de compilação.

4.1. Crie um arquivo de configuração `makefile.include` com as opções de compilação apropriadas para o seu sistema. Você pode encontrar exemplos de arquivos de configuração no diretório `arch` do código-fonte do VASP.

```
cp arch/makefile.include.gnu_omp makefile.include
```

4.2. Dentro do arquivo `makefile.include`, você pode ajustar as opções de compilação, como o compilador Fortran, flags de otimização e bibliotecas a serem usadas.

- Modifique a versão do compilador GCC que você deve usar para compilar o VASP. Nesse caso iremos modificar a linha `CFLAGS_LIB` para usar a versão `gnu17` do compilador GCC:

```
CFLAGS_LIB = -O -std=gnu17
```

- Comente a linha `OPENBLAS_ROOT` e adicione a linha `BLASPACK` como abaixo:

```
# BLAS and LAPACK (mandatory)
#OPENBLAS_ROOT ?= /path/to/your/openblas/installation
BLASPACK      = -lopenblas
```

- Comente a linha `SCALAPACK_ROOT` e adicione a linha `SCALAPACK` como abaixo:

```
# scaLAPACK (mandatory)
#SCALAPACK_ROOT ?= /path/to/your/scalapack/installation
SCALAPACK      = -lscalapack
```

- Comente a linha `FFTW_ROOT` e adicione a linha `LLIBS` e `INCS` como abaixo:

```
# FFTW (mandatory)
#FFTW_ROOT ?= /path/to/your/fftw/installation
LLIBS      += -lfftw3 -lfftw3_omp
INCS       += -I/usr/include
```

- Adicione as seguintes linhas para habilitar o suporte ao HDF5 (opcional, mas fortemente recomendado):

```
# HDF5-support (optional but strongly recommended)
CPP_OPTIONS+= -DVASP_HDF5
#HDF5_ROOT  ?= /path/to/your/hdf5/installation
LLIBS      += -lhdf5_fortran
INCS       += -I/usr/lib64/gfortran/modules/openmpi/
```

Salve o arquivo `makefile.include` após fazer as alterações e compile o VASP executando o comando

```
make DEPS=1 -j
```

5. **Conferindo instalação:** Após a compilação bem-sucedida, você pode conferir se o executável do VASP foi gerado corretamente no diretório `bin` do código-fonte.
6. **Configure o ambiente:** Para facilitar a execução do VASP, você pode adicionar o diretório `bin` do código-fonte do VASP ao seu `PATH`. Adicione a seguinte linha ao seu arquivo `~/.bashrc`:

```
export PATH=/path/to/vasp/bin:$PATH
```

7. **Instalando pseudopotenciais:** O VASP utiliza pseudopotenciais para representar os núcleos dos átomos. Você precisará baixar os pseudopotenciais apropriados para os elementos que deseja simular. Os pseudopotenciais podem ser encontrados no site oficial do VASP ou em repositórios de terceiros.

- Crie uma pasta `pp` dentro da pasta `/path/to/vasp`

```
mkdir -p pp
```

- Copie os arquivos de pseudopotenciais para essa pasta

```
cp ~/Downloads/potpaw_LDA.64.tgz pp/. && cp ~/Downloads/potpaw_PBE.64.tgz pp/.
```

- Entre na pasta `pp` e crie as seguintes pastas

```
cd pp && mkdir potpaw potpaw_PBE
```

- Descompacte o arquivo `potpaw_LDA.64.tgz` para dentro da pasta `potpaw`

```
tar -xvzf potpaw_LDA.64.tgz -C potpaw
```

- Descompacte o arquivo potpaw\_PBE.64.tgz para dentro da pasta potpaw\_PBE

```
tar -xvzf potpaw_PBE.64.tgz -C potpaw_PBE
```

Agora você possui os arquivos de pseudopotenciais instalados nessas pastas.

## 14.2 Instalação no Windows 11

Para instalar o VASP no Windows 11, você pode usar o Windows Subsystem for Linux (WSL) para criar um ambiente Linux dentro do Windows. Siga os passos abaixo: 1. **Habilite o WSL:** Abra o PowerShell como administrador e execute o seguinte comando para habilitar o WSL:

```
wsl --install
```

2. **Instale uma distribuição Linux:** Após habilitar o WSL, você precisará instalar uma distribuição Linux, como Ubuntu 24, a partir da Microsoft Store.
3. **Siga os passos de instalação no Ubuntu 24:** Após instalar a distribuição Linux, abra o terminal do WSL e siga os mesmos passos de instalação descritos na seção “Instalação no Ubuntu 24” para instalar o VASP dentro do ambiente Linux.

## 14.3 Instalação do ASE

O ASE (Atomic Simulation Environment) é uma biblioteca Python que facilita a configuração, execução e análise de simulações de materiais. Ele pode ser usado em conjunto com o VASP para automatizar tarefas e simplificar o fluxo de trabalho.

Para instalar o ASE (Atomic Simulation Environment), você pode usar o gerenciador de pacotes pip. Execute o seguinte comando no terminal:

```
pip install ase
```

## 14.4 Configuração do ASE com o VASP

Para configurar o ASE para trabalhar com o VASP, siga os passos abaixo: 1. **Verifique a instalação do ASE:** Certifique-se de que o ASE foi instalado corretamente executando o seguinte comando no terminal:

```
python -c "import ase; print(ase.__version__)"
```

2. **Configure o caminho do VASP:** O ASE precisa saber onde o executável do VASP está localizado. Você pode definir a variável de ambiente `ASE_VASP_COMMAND` para apontar para o executável do VASP. No Linux, você pode adicionar a seguinte linha ao seu arquivo `~/.bashrc`:

```
export ASE_VASP_COMMAND="mpirun -np 1 vasp_std"
```

3. **Especificando pasta com pseudopotenciais:** O ASE precisa saber onde os arquivos de pseudopotenciais do VASP estão localizados. Você pode definir a variável de ambiente `VASP_PP_PATH` para apontar para o diretório que contém os pseudopotenciais. No Linux, você pode adicionar a seguinte linha ao seu arquivo `~/.bashrc`:

```
export VASP_PP_PATH =/path/to/vasp/pp
```

## 14.5 Criando uma molécula com o ASE

### Tip

Os exemplos contidos nesta seção podem ser executados em um ambiente de notebook, como o Jupyter Notebook. Para executar este notebook no seu computador, você pode clicar no link: [Abrir no GitHub](#)

No ASE, você pode criar uma molécula usando a classe `Atoms`. A seguir, apresentamos um exemplo de como criar uma molécula de água (H<sub>2</sub>O):

```
from ase import Atoms, Atom

h2omol = Atoms([Atom('O', [0, 0, 0]),
                 Atom('H', [0.0, -0.760265, 0.588373]),
                 Atom('H', [0.0, 0.760265, 0.588373])])
```

que pode ser visualizada usando o método `view` do ASE:

```
from ase.visualize import view
view(h2omol)
```

cujo output será uma janela interativa mostrando a molécula de água em 3D, permitindo que você gire, amplie e explore a estrutura da molécula.

Outra opção é usar o visualizador `x3d` do ASE, que permite visualizar a molécula em um navegador web. Para isso, você pode executar o seguinte comando:

```
view(h2omol, viewer='x3d')
```

## 14.6 Cálculos Auto-Consistentes de Energia no VASP com o ASE

No caso de moléculas devemos definir a célula de simulação para evitar interações entre imagens periódicas da molécula. Por exemplo, podemos definir uma célula cúbica que tenha um vácuo de 4 Å em torno da molécula de água com condição de contorno periódica:

```
h2omol.center(vacuum=4.0) # caixa com 4 Angstroms de vácuo
h2omol.pbc = True # condição de contorno periódica
```

E podemos importar a calculadora do VASP do ASE e definir os parâmetros de cálculo:

```
from ase.calculators.vasp import Vasp

calc = Vasp(xc='PBE', # funcional
            encut=350, # safe default for PAW-PBE sets
            kpts=[1, 1, 1], gamma=True, # Somente pontos Gamma em Fourier
            ibrion=-1, # Calcula SCF
            directory='water' # pasta em que os cálculos serão armazenados
        )
```

E devemos anexar a calculadora à molécula de água:

```
h2omol.calc = calc
```

A energia total da molécula de água pode ser obtida com o método `get_potential_energy()`:

```
E_h2o = h2omol.get_potential_energy()
print(f'Energia total da molécula de água: {E_h2o:.3f} eV')
```

cujo o output será

Energia total da molécula de água: -14.215 eV



## 14.7 Orbitais moleculares e Densidade Eletrônica

### 14.7.1 Orbitais moleculares

Podemos determinar os orbitais moleculares da molécula de água usando o VASP e o ASE. Para isso, podemos usar a função `calc.get_eigenvalues()` para obter os valores próprios (energias) dos orbitais moleculares. Por exemplo:

```
eigenvalues = h2omol.calc.get_eigenvalues()

print("Valores próprios (energias) dos orbitais moleculares:")
for i, energy in enumerate(eigenvalues):
    print(f'Orbital {i+1}: {energy:.3f} eV')
```

cujo o output será

```
Valores próprios (energias) dos orbitais moleculares:
Orbital 1: -25.308 eV
Orbital 2: -13.063 eV
Orbital 3: -9.152 eV
Orbital 4: -7.093 eV
Orbital 5: -0.989 eV
Orbital 6: 0.791 eV
Orbital 7: 0.824 eV
Orbital 8: 1.509 eV
```

Usando a função `calc.get_occupation_numbers()`, podemos obter os números de ocupação dos orbitais moleculares:

```
occupations = h2omol.calc.get_occupation_numbers()

print("Números de ocupação dos orbitais moleculares:")
for i, occ in enumerate(occupations):
    print(f'Orbital {i+1}: {occ:.0f}')
```

cujo o output será

```
Números de ocupação dos orbitais moleculares:
Orbital 1: 2
Orbital 2: 2
```

```
Orbital 3: 2
Orbital 4: 2
Orbital 5: 0
Orbital 6: 0
Orbital 7: 0
Orbital 8: 0
```

A função `calc.get_homo_lumo()` permite que determinemos as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital):

```
homo, lumo = h2omol.calc.get_homo_lumo()
gap = (lumo - homo)

print(f'HOMO: {homo:.3f} eV')
print(f'LUMO: {lumo:.3f} eV')
print(f"Diferença: {gap:.3f} eV")
```

cujo o output será

```
HOMO: -7.093 eV
LUMO: -0.989 eV
Diferença: 6.104 eV
```

De forma mais elegante podemos visualizar

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

eigenvalues = h2omol.calc.get_eigenvalues()
occupations = h2omol.calc.get_occupation_numbers()

homo, lumo = h2omol.calc.get_homo_lumo()
gap = (lumo - homo)

# Sort for a clean plot
order = np.argsort(eigenvalues)
eigenvalues, occupations = eigenvalues[order], occupations[order]

# Split occupied / unoccupied
occ_mask = occupations > 0.5
E_occ = eigenvalues[occ_mask]
```

```

E_unocc = eigenvalues[~occ_mask]

# --- plotting ---
plt.figure(figsize=(3, 3.2), dpi=140)

# Sticks for occupied and unoccupied states
for E in E_occ:
    plt.plot([0, 0.6], [E, E], color='C0')
for E in E_unocc:
    plt.plot([0.7, 1.3], [E, E], color='grey')

# Highlight HOMO / LUMO
plt.plot([0, 1.3], [homo, homo], color='red', linewidth=2)
plt.plot([0, 1.3], [lumo, lumo], color='red', linewidth=2)

# Annotate
plt.text(1.6, homo-1, 'HOMO', ha='center', va='bottom', fontsize=9)
plt.text(1.6, lumo-1, 'LUMO', ha='center', va='bottom', fontsize=9)
plt.title(f'HOMO-LUMO gap = {gap:.3f} eV')

plt.ylabel('Energia (eV)')
plt.xticks([]) # hide y-axis (pure spectrum)
plt.ylim(min(eigenvalues)-1, max(eigenvalues)+1)
plt.grid(True, axis='y', linestyle=':', linewidth=0.7)
plt.tight_layout()

```

cujo output será uma figura do tipo

### 14.7.2 Densidade eletrônica

A densidade eletrônica calculada pelo VASP está contida em um arquivo denominado CHGCAR. Esse arquivo está entre os arquivos na pasta especificada no `calc` que denominamos `water`. Ele pode ser visualizado com programas de visualização de densidade eletrônica, como VESTA.

## 14.8 Criando um Sólido cristalino com ASE

Criando um cristal de cobre (Cu) usando o modulo `bulk` do ASE na forma

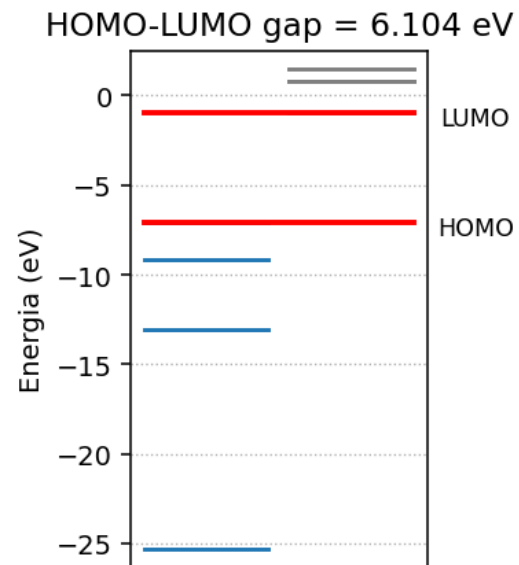


Figure 14.1: Níveis de energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham para a água

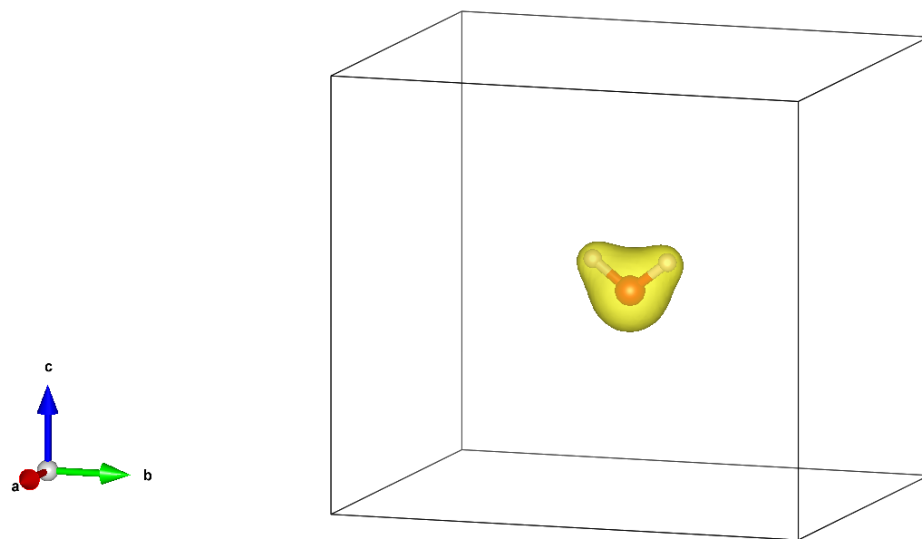


Figure 14.2: Superfície de isodensidade eletrônica da água calculada pelo VASP

```

from ase.build import bulk

a = 3.5
Cu_crystal = bulk("Cu", crystalstructure="fcc", a=a, cubic=True)

print(Cu_crystal)
print("Cell:", Cu_crystal.get_cell())
print("Positions:\n", Cu_crystal.get_positions())

```

cujo output será

```

Atoms(symbols='Cu4', pbc=True, cell=[3.5, 3.5, 3.5])
Cell: Cell([3.5, 3.5, 3.5])
Positions:
[[0.  0.  0. ]
 [0.  1.75 1.75]
 [1.75 0.  1.75]
 [1.75 1.75 0. ]]

```

e visualizando com o método view do ASE:

```

from ase.visualize import view

view(Cu_crystal)

```

temos

## 14.9 Calculando a energia total de um sólido cristalino com o VASP e o ASE

Criando a calculadora do VASP com o ASE:

```

calc = Vasp(directory='Cu',
              xc='PBE',
              kpts=[6, 6, 6], # specifies k-points
              encut=350,
              )

```

e anexando a calculadora ao cristal de cobre:

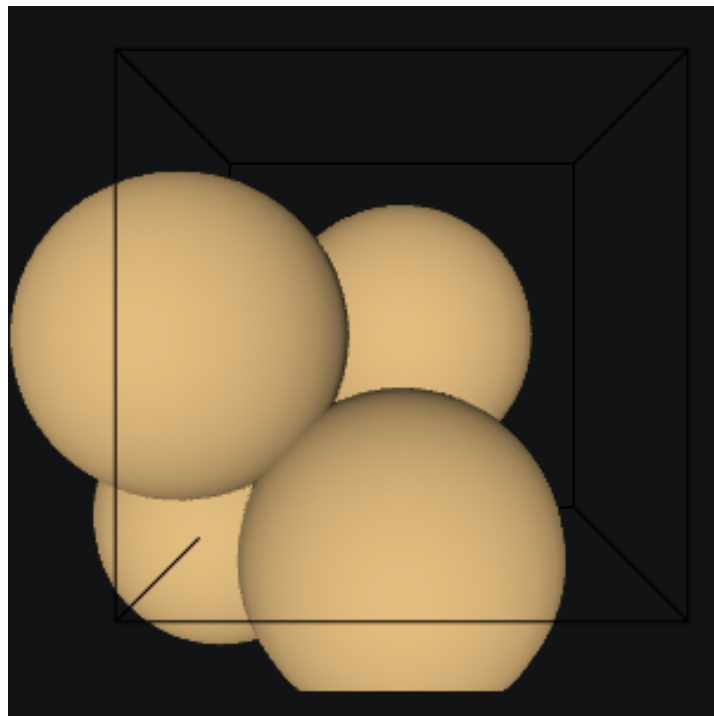


Figure 14.3: Estrutura cristalina cúbica de cobre (Cu) visualizada com o ASE

```
Cu_crystal.calc = calc
```

podemos calcular a energia total do cristal de cobre com o método `get_potential_energy()`:

```
E_Cu = Cu_crystal.get_potential_energy()
print(f'Energia total do cristal de cobre: {E_Cu:.3f} eV')
```

cujo output será

```
Energia total do cristal de cobre: -14.603 eV
```

A energia por átomo do cristal de cobre pode ser obtida dividindo a energia total pelo número de átomos no cristal:

```
E_per_atom = E_Cu / len(Cu_crystal)
print(f'Energia por átomo do cristal de cobre: {E_per_atom:.3f} eV')
```

cujo output será

```
Energia por átomo do cristal de cobre: -3.651 eV
```

## 14.10 Densidade eletrônica de um sólido cristalino

Podemos visualizar a densidade eletrônica do cristal de cobre usando o arquivo `CHGCAR` gerado pelo VASP. Para isso, podemos usar o programa VESTA para abrir o arquivo `CHGCAR` e visualizar a densidade eletrônica em 3D.

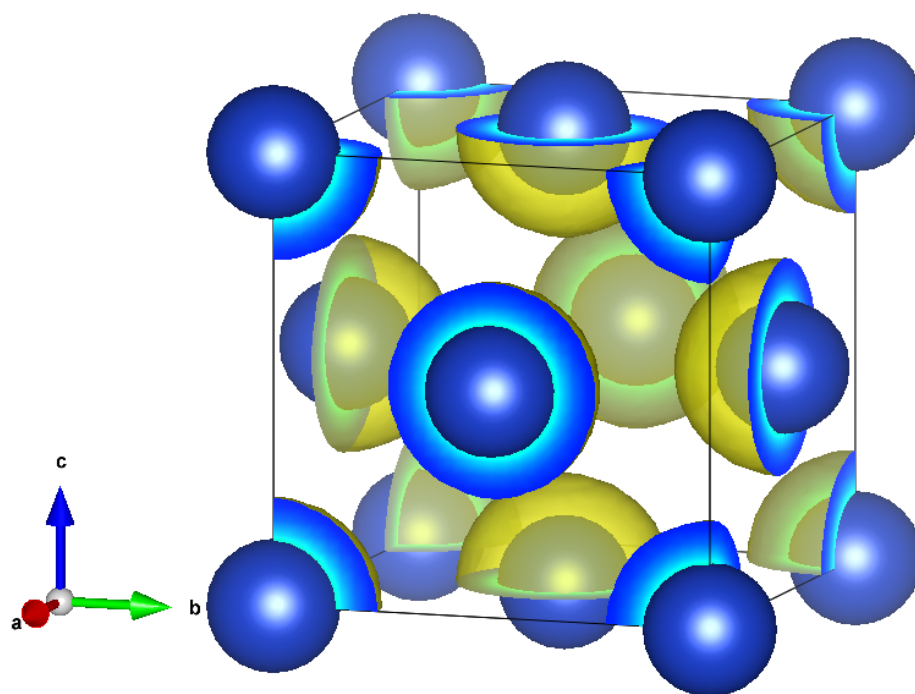


Figure 14.4: Superfície de isodensidade eletrônica do cristal de cobre (Cu) calculada pelo VASP e visualizada com VESTA



# 15 Otimização de Geometrias

## 15.1 Cálculo de forças e gradientes

Na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total de um sistema molecular depende apenas das coordenadas nucleares. A energia total é uma função das coordenadas nucleares, e o gradiente da energia em relação às coordenadas nucleares é chamado de força.

Lembrando que a energia total de um sistema molecular é dada por:

$$E(\{\mathbf{R}_A\}) = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\})$$

onde desprezamos a energia cinética nuclear, enquanto a energia eletrônica  $E_{\text{elec}}(\mathbf{R})$  sendo uma função das coordenadas nucleares  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_A\}$ , e dada por

$$E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H}_{\text{elec}} | \Psi \rangle$$

que pode ser calculada usando métodos de química quântica, como Hartree-Fock ou DFT.

O gradiente da energia molecular em relação à coordenada de cada núcleo  $A$  está associado à força  $\mathbf{F}_A$  sobre o núcleo  $A$ , e é dado por:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_A &= -\nabla_{\mathbf{R}_A} E(\{\mathbf{R}_A\}) \\ &= - \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^3} - \nabla_{\mathbf{R}_A} E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) \end{aligned}$$

onde devemos calcular o gradiente da energia eletrônica em relação às coordenadas nucleares.

O **teorema de Hellmann-Feynman** nos diz que o gradiente da energia eletrônica em relação às coordenadas nucleares pode ser calculado diretamente a partir da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  e do potencial nuclear  $V_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$ :

$$\nabla_{\mathbf{R}_A} E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) = \min_{\Psi} \langle \Psi | \nabla_{\mathbf{R}_A} \hat{H}_{\text{elec}} | \Psi \rangle$$

e usando a definição de densidade eletrônica, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}_A} E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) &= \int \rho(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_A} V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \frac{Z_A (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

de modo que a força experimentada pelo núcleo  $A$  pode ser calculada durante a execução de um cálculo de energia eletrônica pelo ciclo SCF, tanto para métodos de Hartree-Fock quanto para DFT.

### ! Otimização da geometria de uma molécula

Assim, para otimizar a geometria de uma molécula, podemos usar o gradiente da energia em relação às coordenadas nucleares para ajustar as posições dos átomos de forma a minimizar a energia total do sistema. No equilíbrio, as forças sobre todos os núcleos devem ser zero, ou seja, o gradiente da energia em relação às coordenadas nucleares deve ser nulo:

$$\nabla_{\mathbf{R}_A} E(\{\mathbf{R}_A\}) = 0 \quad \forall A$$

no equilíbrio, a energia total é mínima em relação às coordenadas nucleares.

## 15.2 Otimização de geometria de moléculas usando PySCF

### 15.2.1 Modificando a geometria de uma molécula manualmente

### 15.2.2 Otimizando com o módulo *geometric* do PySCF

#### 💡 Tip

Para executar este notebook no Google Colab, você pode clicar no link:



No PySCF, você pode realizar uma otimização geométrica usando o módulo `geomopt`.

Nesse caso devemos instalar o pacote `geometric` que é uma dependência do PySCF para otimização geométrica. Você pode instalar o pacote `geometric` usando o seguinte comando:

```
pip install geometric
```

A seguir, apresentamos um exemplo de como otimizar a geometria da molécula de água (H<sub>2</sub>O) usando DFT com o funcional B3LYP:

```
from pyscf import gto, scf

mol_h2o = gto.M(
    atom = [['O',(0, 0, 0)], ['H',(0.7586, 0.5043, 0)], ['H',(-0.7586, 0.5043, 0)]],
    basis = '6-31++g**')
```

```

rks_h2o = scf.RKS(mol_h2o, xc='b3lyp')
e_h2o_dft = rks_h2o.kernel()

from pyscf.geomopt.geometric_solver import optimize

mol_h2o_eq = optimize(rks_h2o)

```

O output da otimização geométrica é bem extenso, mas ao final você verá algo como:

```

Geometry optimization cycle 5
Cartesian coordinates (Angstrom)
  Atom      New coordinates      dX      dY      dZ
  O   -0.000000  -0.051815   0.000000   0.000000  0.000093  0.000000
  H    0.769480   0.530647  -0.000000   0.000140  0.000097  0.000000
  H   -0.769480   0.530647   0.000000  -0.000140  0.000097 -0.000000
converged SCF energy = -76.4332283554975
----- RKS_Scanner gradients -----
      x      y      z
0 O    0.000000000000  -0.0000029586   0.000000000000
1 H   -0.0000002211  -0.0000023781  -0.000000000000
2 H    0.0000002211  -0.0000023781   0.000000000000
-----
cycle 5: E = -76.4332283555  dE = -2.89951e-08  norm(grad) = 4.49016e-06
Step    4 : Displace = 1.139e-04/1.395e-04 (rms/max) Trust = 2.828e-01 (+) Grad = 2.592e-06/
Hessian Eigenvalues: 4.99324e-02 5.00000e-02 5.00000e-02 ... 1.50727e-01 5.37869e-01 6.75229e-01
Converged! =D

#####
#| If this code has benefited your research, please support us by citing: |#
#|                                                                           |#
#| Wang, L.-P.; Song, C.C. (2016) "Geometry optimization made simple with |#
#| translation and rotation coordinates", J. Chem, Phys. 144, 214108.    |#
#| http://dx.doi.org/10.1063/1.4952956 |#
#####
Time elapsed since start of run_optimizer: 6.947 seconds

```

Ao final da otimização, podemos imprimir as coordenadas atômicas otimizadas da molécula de água (H<sub>2</sub>O) em Angstroms e Bohr:

```

print(mol_h2o_eq.tostring())
print('Atomic coordinates (Ang):')
print(mol_h2o_eq.atom_coords(unit='Ang'))
print('Atomic coordinates (Bohr):')
print(mol_h2o_eq.atom_coords(unit='Bohr'))

```

cujo output será algo como:

```

O          -0.00000000      -0.05181462      0.00000000
H           0.76948042       0.53064706     -0.00000000
H          -0.76948042       0.53064706      0.00000000
Atomic coordinates (Ang):
[[-2.60657630e-14 -5.18146164e-02  3.98461609e-14]
 [ 7.69480415e-01  5.30647061e-01 -9.36708137e-15]
 [-7.69480415e-01  5.30647061e-01  5.80331331e-14]]
Atomic coordinates (Bohr):
[[-4.92571533e-14 -9.79154342e-02  7.52983312e-14]
 [ 1.45410724e+00  1.00277761e+00 -1.77012184e-14]
 [-1.45410724e+00  1.00277761e+00  1.09666728e-13]]

```

Podemos calcular o comprimento das ligações O-H e o ângulo H-O-H usando as coordenadas atômicas otimizadas:

```

import numpy as np

coords = mol_h2o_eq.atom_coords(unit='Ang')

lOH1 = np.linalg.norm(coords[0] - coords[1])
lOH2 = np.linalg.norm(coords[0] - coords[2])

print(f'O-H1 bond length (Ang): {lOH1:.3f} Ang')
print(f'O-H2 bond length (Ang): {lOH2:.3f} Ang')

vec1 = coords[1] - coords[0]
vec2 = coords[2] - coords[0]

cos_theta = np.dot(vec1, vec2) / (np.linalg.norm(vec1) * np.linalg.norm(vec2))
theta_rad = np.arccos(cos_theta)
theta_deg = np.degrees(theta_rad)

print(f'H-O-H bond angle (deg): {theta_deg:.3f} deg')

```

cujo output será algo como:

```
O-H1 bond length (Ang): 0.965 Ang
O-H2 bond length (Ang): 0.965 Ang
H-O-H bond angle (deg): 105.752 deg
```

## 15.3 Otimização de geometria de moléculas usando VASP e ASE

### Tip

Para executar este notebook no seu computador, você pode clicar no link: [Abrir no GitHub](#)

Usando o ASE vimos que podemos criar a geometria de uma molécula e calcular a energia total usando o VASP.

Criando uma molécula de água (H<sub>2</sub>O) usando o ASE:

```
from ase import Atoms, Atom

h2omol = Atoms([Atom('O', [0, 0, 0]),
                 Atom('H', [0.0, -0.760265, 0.588373]),
                 Atom('H', [0.0, 0.760265, 0.588373])])

h2omol.center(vacuum=4.0) # caixa com 4 Angstroms de vácuo
h2omol.pbc = True # condição de contorno periódica
```

Em seguida podemos criar a calculadora do VASP para otimização da geometria usando `ibrion=2` (conjugate gradient), `isif=0` (relaxa somente os átomos, mantendo a célula fixa), `nsw=50` (número máximo de passos de otimização) e `ediffg=-1e-3` (tolerância para convergência das forças):

```
from ase.calculators.vasp import Vasp

calc = Vasp(directory='H2O_relaxed',
             xc='PBE', # funcional GGA
             encut=350, # safe default for PAW-PBE sets
             kpts=[1, 1, 1], gamma=True, # k-points
             ibrion=2, # CG ionic relax
             isif=0, # relaxa somente os átomos, mantendo a célula fixa
             nsw=50, # número máximo de passos de relaxação)
```

```

        lreal='Auto', # projeção de orbitais no espaço real
        lwave=True, lcharg=True, lvtot=True, # mantém WAVECAR/CHGCAR/LOCPOT para post-pr
    )

h2omol.calc = calc

```

Ao calcular a energia total da molécula de água, o VASP irá otimizar a geometria da molécula:

```

E_h2o = h2omol.get_potential_energy()

print(f'Energia total da molécula de água: {E_h2o:.3f} eV')

```

cujo output será algo como:

Energia total da molécula de água: -14.221 eV

O número de passos iônicos executados durante a otimização da geometria pode ser obtido usando:

```

print("Número de passos iônicos executados:", calc.get_number_of_iterations())

```

cujo output nesse caso foi:

Número de passos iônicos executados: 2

E as forças sobre os átomos da molécula de água podem ser obtidas usando:

```

forces = h2omol.get_forces()
print("Forças sobre os átomos (eV/Ang):")
print(forces)

```

cujo output será algo como:

```

Forças sobre os átomos (eV/Ang):
[[ 0.          0.          0.00071941]
 [-0.          0.00046482 -0.0003597 ]
 [-0.          -0.00046482 -0.0003597 ]]

```

A nova geometria da molécula de água pode ser obtida usando:

```
print("Nova geometria da molécula de água (Ang):")
print(h2omol.get_positions())
```

cujo output será algo como:

```
Nova geometria da molécula de água (Ang):
[[4.          4.760265    3.99497349]
 [4.          3.99123747  4.59088625]
 [4.          5.52929253  4.59088625]]
```

Os comprimentos das ligações O-H e o ângulo H-O-H podem ser calculados usando as coordenadas atômicas otimizadas:

```
lOH1 = h2omol.get_distance(0, 1)
lOH2 = h2omol.get_distance(0, 2)
thetaOH1H2 = h2omol.get_angle(1, 0, 2)

print(f"O comprimento da ligação O-H1 é {lOH1:.3f} Å")
print(f"O comprimento da ligação O-H2 é {lOH2:.3f} Å")
print(f"O ângulo H1-O-H2 é {thetaOH1H2:.2f}°")
```

cujo output será algo como:

```
O comprimento da ligação O-H1 é 0.973 Å
O comprimento da ligação O-H2 é 0.973 Å
O ângulo H1-O-H2 é 104.46°
```

## 15.4 Cálculo de tensões

Para um sólido, a energia total depende do vetor de rede **a**, **b**, **c**, e o gradiente da energia em relação aos vetores de rede é chamado de tensão. A tensão é uma matriz 3x3, e é dada por:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}}$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária, e  $\epsilon_{ij}$  é a deformação aplicada à célula unitária. A tensão pode ser calculada usando métodos de química quântica, como DFT, e é usada para otimizar a geometria de sólidos.

## 15.5 Otimização de geometria de sólidos usando VASP e ASE

 Tip

Para executar este notebook no seu computador, você pode clicar no link: [Abrir no GitHub](#)

Criando um cristal de NaCl usando o ASE:

```
from ase.build import bulk

Nacl_crystal = bulk("NaCl", crystalstructure="rocksalt", a=5.64, cubic=True)

print(Nacl_crystal)
print("Cell:", Nacl_crystal.get_cell())
print("Positions:\n", Nacl_crystal.get_positions())
```

cujo output será algo como:

```
Atoms(symbols='NaClNaClNaClNaCl', pbc=True, cell=[5.64, 5.64, 5.64])
Cell: Cell([5.64, 5.64, 5.64])
Positions:
[[0.  0.  0. ]
 [2.82 0.  0. ]
 [0.  2.82 2.82]
 [2.82 2.82 2.82]
 [2.82 0.  2.82]
 [0.  0.  2.82]
 [2.82 2.82 0. ]
 [0.  2.82 0. ]]
```



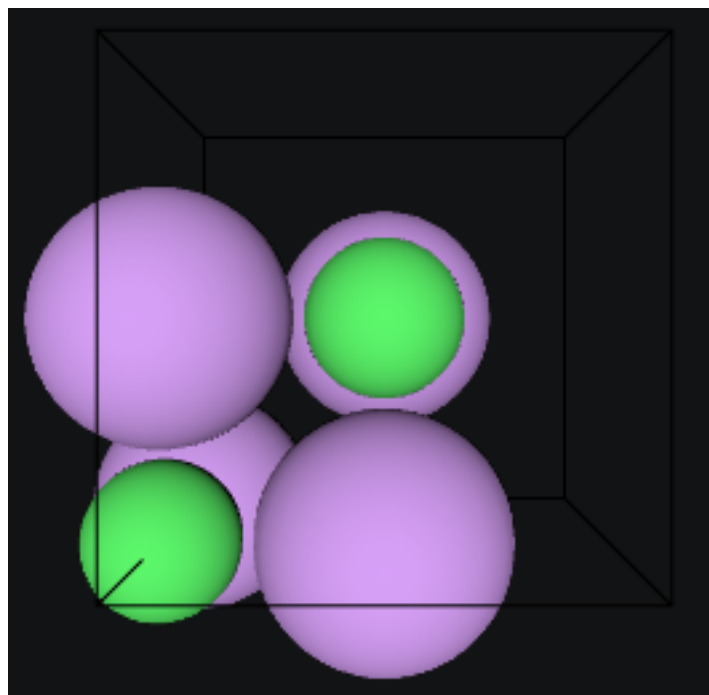


Figure 15.1: Cristal de NaCl criado usando o ASE.

Em seguida podemos criar a calculadora do VASP para otimização da geometria usando `ibrion=2` (conjugate gradient), `isif=7` (relaxa somente a célula), `nsw=50` (número máximo de passos de otimização) e `ediffg=-1e-3` (tolerância para convergência das forças):

```
calc = Vasp(directory='NaCl_relaxed',
             xc='PBE',      # funcional GGA
             encut=350,    # safe default for PAW-PBE sets
             kpts=[1, 1, 1], gamma=True,                # k-points
             ibrion=2,     # CG ionic relax
             isif=7,      # relaxa somente a célula
             nsw=50,      # número máximo de passos de relaxação
             ediffg=-1e-3, # critério de convergência para relaxação (forças)
             lreal='Auto', # projeção de orbitais no espaço real
             lwave=True, lcharg=True, lvtot=True,      # mantém WAVECAR/CHGCAR/LOCPOT para post-pr
             )

NaCl_crystal.calc = calc
```

A otimização da geometria do cristal de NaCl pode ser realizada usando o método `get_potential_energy()` do objeto `NaCl_crystal`, que irá calcular a energia total e otimizar

a geometria do cristal:

```
E_nacl = Nacl_crystal.get_potential_energy()
print(f'Energia total do cristal de NaCl: {E_nacl:.3f} eV')
```

cujo output será algo como:

```
Energia total do cristal de NaCl: -25.451 eV
```

O número de passos de otimização da célula executados durante a otimização da geometria do cristal de NaCl pode ser obtido usando:

```
print("Número de passos de otimização da célula executados:", calc.get_number_of_iterations())
```

cujo output nesse caso foi:

```
Número de passos de otimização da célula executados: 4
```

A nova estrutura do cristal de NaCl pode ser obtida usando:

```
print("Nova estrutura do cristal de NaCl (Ang):")
print(Nacl_crystal.get_cell())
```

cujo output será algo como:

```
Nova estrutura do cristal de NaCl (Ang):
Cell([5.911942143216201, 5.911942143216201, 5.911942143216201])
```

## 16 Cálculos de Interações entre Moléculas

Para interação entre moléculas, é preciso considerar as interações dispersivas conforme discutimos no capítulo de DFT.

Essas interações podem ser computadas pelas correções DFT-D, conforme Section 7.6.3, que são implementadas em diversos pacotes de química quântica.

### 16.1 Cálculos de Interações Moleculares usando PySCF

#### Tip

Para executar este notebook no Google Colab, você pode clicar no link:



Para utilizar as correções DFT-D no PySCF, é necessário instalar o pacote `pyscf-dispersion`. Você pode instalar este pacote usando o pip:

```
pip install pyscf-dispersion
```

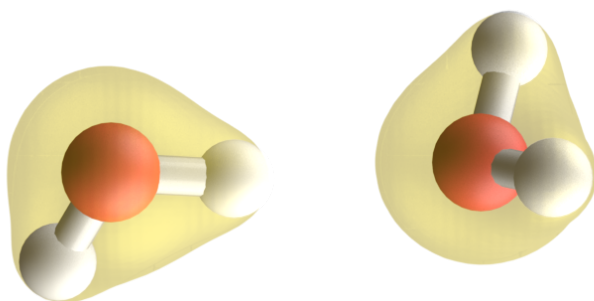


Figure 16.1: Dímero de água e superfície de isodensidade eletrônica da água (0.1 em a.u.) calculado usando o PySCF e visualizado no Blender

Para um dímero de água, podemos calcular a energia de interação usando o método DFT com correções de dispersão. Abaixo está um exemplo de como fazer isso:

```

import pyscf

# dímero de água
mol = pyscf.M(
    atom = [['H', (-0.6305, -0.8758, 0.2588)],
            ['O', (-1.5614, -0.8255, 0.5368)],
            ['H', (-1.9991, -1.5191, 0.0288)],
            ['O', (1.2821, -0.7524, -0.1108)],
            ['H', (1.5168, 0.1326, -0.4203)],
            ['H', (1.7973, -0.8645, 0.6993)']],
    basis = 'aug-cc-pvdz')

# cálculo de energia total usando DFT com B3LYP (sem correção de dispersão)
from pyscf.dft import KS

mf = mol.KS()
mf.xc = 'b3lyp' # B3LYP
mf.kernel()

Edft = mf.e_tot
print(f"Energia total (DFT): {Edft:.6f} Hartree")

## adicionando a correção de dispersão D3 com amortecimento de Becke-Johnson
mf.disp = 'd3bj'
mf.kernel()

Edftd = mf.e_tot
print(f"Energia total (DFT-D): {Edftd:.6f} Hartree")

## calculando a diferença de energia entre DFT e DFT-D

print(f"Correção dispersiva da energia: {(Edftd-Edft):.6f} Hartree")

```

cujo output será

```

Energia total (DFT): -152.896758 Hartree
Energia total (DFT-D): -152.898907 Hartree
Correção dispersiva da energia: -0.002149 Hartree

```

Podemos comparar esse resultado com o valor reportado por Temelso et al. (2011), que obtiveram uma energia de  $-152.779123$  Ha empregando o método RI-MP2 com correção

CCSD(T). A boa concordância entre os resultados indica que o cálculo DFT-D reproduz adequadamente a energia do dímero de água, sugerindo também que a contribuição da correção de dispersão para essa interação é relativamente pequena.

## **16.2 Cálculos de Interações Moleculares usando VASP**

## 17 Cálculos de Adsorção

## **18 Cálculos de vibrações e espectros vibracionais**

# 19 Cálculos termodinâmicos

## 19.1 Calor específico

## 19.2 Energia livre de Helmholtz

### Energia livre de Gibbs

Becke, Axel D. 1993. “Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange.” *The Journal of Chemical Physics* 98 (7): 5648–52. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.

Broglie, Louis de. 1923. “Waves and Quanta.” *Nature* 112 (2815): 540–40. <https://doi.org/10.1038/112540a0>.

Broglie, Louis de. 1924. “Recherches Sur La Théorie Des Quanta.” Doctoral dissertation, University of Paris.

Caldeweyher, Eike, Sebastian Ehlert, Andreas Hansen, et al. 2019. “A Generally Applicable Atomic-Charge Dependent London Dispersion Correction.” *The Journal of Chemical Physics* 150: 154122. <https://doi.org/10.1063/1.5090222>.

Ceperley, D. M., and B. J. Alder. 1980. “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.” *Physical Review Letters* 45 (7): 566–69. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.

Davisson, Clinton Joseph, and Lester Halbert Germer. 1927. “Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel.” *Physical Review* 30 (6): 705–40. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.30.705>.

Dunning, Thom H. 1989. “Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen.” *The Journal of Chemical Physics* 90 (2): 1007–23. <https://doi.org/10.1063/1.456153>.



- Grimme, Stefan. 2006. “Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation.” *The Journal of Chemical Physics* 124: 034108. <https://doi.org/10.1063/1.2148954>.
- Grimme, Stefan, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. 2010. “A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-d) for the 94 Elements h-Pu.” *The Journal of Chemical Physics* 132: 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- Heisenberg, Werner. 1925. “Über Quantentheoretische Umdeutung Kinematischer Und Mechanischer Beziehungen.” *Zeitschrift für Physik* 33: 879–93. <https://doi.org/10.1007/BF01328377>.
- Heisenberg, Werner. 1927. “Über Den Anschaulichen Inhalt Der Quantentheoretischen Kinetik Und Mechanik.” *Zeitschrift für Physik* 43: 172–98. <https://doi.org/10.1007/BF01397280>.
- Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. 1964. “Inhomogeneous Electron Gas.” *Physical Review* 136 (3B): B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Kendall, Rick A., Thom H. Dunning, and Robert J. Harrison. 1992. “Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions.” *The Journal of Chemical Physics* 96 (9): 6796–806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
- Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. 1965. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.” *Physical Review* 140 (4A): A1133–38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Lee, Chengteh, Weitao Yang, and Robert G. Parr. 1988. “Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density.” *Physical Review B* 37 (2): 785–89. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- Mardirossian, Narbe, and Martin Head-Gordon. 2014. “ $\omega$ B97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 16: 9904–24. <https://doi.org/10.1039/C3CP54374A>.
- Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. 1996. “Generalized Gradient Approximation Made Simple.” *Physical Review Letters* 77 (18): 3865–68. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- Perdew, John P., Adrienn Ruzsinszky, Gabor I. Csonka, et al. 2008. “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces.” *Physical Review Letters* 100:

136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- Planck, Max. 1901. “Ueber Das Gesetz Der Energieverteilung Im Normalspectrum.” *Annalen Der Physik* 309 (3): 553–63. <https://doi.org/10.1002/andp.19013090310>.
- Sabatini, Riccardo, Tommaso Gorni, and Stefano de Gironcoli. 2013. “Nonlocal van Der Waals Density Functional Made Simple and Efficient.” *Physical Review B* 87: 041108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.041108>.
- Schrödinger, Erwin. 1926. “Quantisierung Als Eigenwertproblem.” *Annalen Der Physik* 384 (4): 361–76. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>.
- Temelso, Berhane, Kaye A. Archer, and George C. Shields. 2011. “Benchmark Structures and Binding Energies of Small Water Clusters with Anharmonicity Corrections.” *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (43): 12034–46. <https://doi.org/10.1021/jp2069489>.
- Thomson, George Paget, and Alexander Reid. 1927. “Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film.” *Nature* 119 (3007): 890–90. <https://doi.org/10.1038/119890a0>.
- Vosko, S. H., L. Wilk, and M. Nusair. 1980. “Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis.” *Canadian Journal of Physics* 58 (8): 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- Vydrov, Oleg A., and Troy Van Voorhis. 2010. “Nonlocal van Der Waals Density Functional: The Simpler the Better.” *The Journal of Chemical Physics* 133: 244103. <https://doi.org/10.1063/1.3521275>.
- Weigend, Florian, and Reinhart Ahlrichs. 2005. “Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for h to Rn: Design and Assessment of Accuracy.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 7: 3297–305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
- Wien, Wilhelm. 1894. “Temperatur Und Entropie Der Strahlung.” *Annalen Der Physik* 288 (5): 132–65. <https://doi.org/10.1002/andp.18942880511>.
- Yanai, Takeshi, David P. Tew, and Nicholas C. Handy. 2004. “A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP).” *Chemical Physics Letters* 393: 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.