

Métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados

Rogério José Baierle, Eduardo Fuzer Rosso

*Departamento de Física/CCNE/Universidade Federal de Santa Maria
Faixa de Camobi Km 9 - 97105.900 - Santa Maria, RS
e-mail: rbaierle@smail.ufsm.br*

Resumo

Neste trabalho é apresentada uma descrição dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados. Inicialmente apresentamos as aproximações básicas para o cálculo quântico. Apresentamos os métodos de Hartree-Fock e da Teoria do Funcional da Densidade para a solução do problema eletrônico. Ao final, uma abordagem do problema nuclear através do método de dinâmica molecular clássica é apresentado.

1. Introdução

Atualmente o desenvolvimento de materiais com dimensão cada vez menor e com aplicação tecnológica tem evoluído muito. Isto se deve em grande parte ao estudo teórico de materiais nanoestruturados. Estes estudos são efetuados com base em procedimentos bem estabelecidos, isto é, cálculos utilizando métodos de primeiros princípios baseados em procedimentos quânticos como é a dinâmica molecular (DM) clássica e quântica, Monte Carlo (MC), Hartree Fock (HF) e em especial a teoria do funcional densidade (DFT). A vantagem da DFT é que esta é computacionalmente acessível e a correlação eletrônica (ignorada em métodos como o HF) é incorporada através de aproximações adicionais como da densidade local (LDA) ou do gradiente generalizado (GGA). Além disso, esta teoria pode ser acoplada aos pseudopotenciais de primeiros princípios. Usando este aparato, o estudo de sistemas complexos como : superfícies, defeitos isolados, e outras construções como poços quânticos, heteroestruturas, fios quânticos, nanotubos, etc, são de alguma maneira reduzidos a um potenci-

al periódico com o uso de uma célula unitária ampliada (Large Unit Cell - LUC).

Estas técnicas tem obtido grande sucesso a medida que os computadores tornaram-se mais velozes. Assim, hoje em dia o laboratório virtual (computador e técnicas numéricas de cálculo) são ferramentas indispensáveis à produção de materiais com propriedades desejáveis à indústria eletrônica, como abordagem alternativa e complementar aos ensaios experimentais tradicionais. Estes procedimentos são aplicáveis tanto a materiais conhecidos, propiciando um entendimento mais profundo de suas propriedades como a materiais novos ou mesmo virtuais, ajudando na previsão de propriedades desejáveis para fins tecnológicos. Este laboratório virtual torna-se praticamente indispensável pois apresenta um custo muito inferior com relação aos ensaios reais e em geral materiais que são bem descritos por cálculos teóricos apresentam desempenho superior àqueles obtidos única e exclusivamente através de ensaios experimentais.

Dentro deste contexto, neste trabalho pretendemos apresentar uma descrição dos métodos envolvidos no cálculo das propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas. Apresentaremos principalmente o método DFT para a descrição das propriedades eletrônica e a DM para a geometria de estabilidade.

2. Aproximações Básicas

No problema de cálculo de estrutura eletrônica para um sistema não relativístico devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad , \quad (1)$$

onde H é o operador hamiltoniano de muitos corpos e $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ a correspondente função de onda, sendo que \vec{r} representa as coordenadas eletrônicas e \vec{R} as coordenadas nucleares. Em geral utiliza-se a aproximação que o sistema se encontra na temperatura absoluta nula ($T=0$), ou seja, efeitos envolvendo temperatura são negligenciados. O operador hamiltoniano (em unidade atômicas) para um sistema composto por elétrons e núcleos (molécula, sólido, etc) é dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2)$$

O primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a interação elétron-núcleo, o quarto a interação elétron-elétron e o último a interação entre os núcleos.

Este problema de muitos corpos não apresenta solução analítica. Com isso, aproximações devem ser feitas. Para tornar o problema mais solúvel, em geral, faz-se uso da aproximação de Born-Oppenheimer (também conhecida como aproximação adiabática). Esta aproximação está fundamentada no fato que os núcleos possuem massas muito superiores aos elétrons e assim devem moverem-se muito mais vagarosamente quando comparado ao movimento dos elétrons. Na aproximação adiabática a função de onda total é escrita como

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Omega(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi(\vec{r}, \vec{R}).$$

Onde Ω será a função de onda da parte nuclear e Ψ a função de onda da parte eletrônica. Nesta aproximação considera que os elétrons se adaptam “instantaneamente” as posições nucleares. Isto faz com que do “ponto de vista” dos elétrons os núcleos podem ser considerados como estando em posições fixas. Neste caso as coordenadas eletrônicas são apenas parâmetros para a função de onda nuclear e as coordenadas nucleares parâmetros para a função de onda eletrônica.

Cada uma destas autofunções, no problema quântico, irá ser solução de um particular hamiltoniano. Ou seja a parte nuclear obedece a equação

$$H_{nuclear} \Omega(\vec{r}, \vec{R}) = E_{nuclear} \Omega(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

Onde o hamiltoniano nuclear será dado por:

$$H_{nuc} = \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + E_{el}(R) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (4)$$

Podemos notar que para obtermos as autofunções nucleares necessitamos de E_{el} que é obtida pela solução da equação de Schrödinger para a parte eletrônica

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el} \Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (5)$$

Sendo o Hamiltoniano eletrônico dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (6)$$

Na aproximação adiabática, os núcleos irão se mover numa superfície de energia que somente será totalmente descrita obtendo a solução do Hamiltoniano eletrônico.

Na próxima seção vamos nos deter a solução da parte eletrônica e na seção seguinte a parte nuclear. Resolvendo apenas a parte eletrônica, significa que não estamos interessados nos espectros rotacionais e/ou vibracionais ou outras grandezas físicas associadas ao movimento dos núcleos. Apresentaremos duas maneiras um pouco diferente de resolvermos a parte eletrônica. A aproximação de Hartree-Fock e a aproximação do funcional da densidade.

3. Cálculo da estrutura eletrônica

3.1 Método de Hartree-Fock

Embora a aproximação adiabática seja de grande utilidade, o problema eletrônico ainda não apresenta solução analítica pois trata-se de um problema de muitas partículas (N elétrons).

No método de Hartree-Fock escrevemos a função de onda eletrônica de N partículas como um produto antissimétrico de funções de onda de uma partícula y chamadas de orbitais moleculares (OM), com o vínculo que o princípio de exclusão de Pauli seja satisfeito. Isto pode ser feito através de um determinante, chamado de determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{N!^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \psi_3^1 & \dots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \psi_3^2 & \dots & \psi_N^2 \\ \psi_1^3 & \psi_2^3 & \psi_3^3 & \dots & \psi_N^3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \psi_3^N & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix}$$

O método de HF tornou-se bastante popular quando posteriormente Roothaan [1] apresentou que os MO poderiam ser descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (Linear Combination of Atomic Orbital - LCAO)

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \phi_k$$

Onde os ϕ_k são os orbitais atômicos. Para determinar a melhor combinação linear dos orbitais atômicos, devemos determinar o melhor conjunto de coeficientes c_{ik} . Isto é feito aplicando a condição de mínimo

para a energia eletrônica dada por

$$E = \sum_i \varepsilon_i^N + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \int |\psi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(2)|^2 dv_1 dv_2 - \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j^*(2) dv_1 dv_2. \quad (7)$$

Junto com a condição de ortogonalidade

$$\int \psi_i^* \psi_j dv_1 dv_2 = \delta_{ij}. \quad (8)$$

Obtendo as equações (seculares) de Hartree-Fock Roothaan [1]

$$\sum_n c_{in} (F - \varepsilon_i S) = 0. \quad (9)$$

Onde F é o operador de Fock e S o operador de sobreposição. Para o operador de Fock temos termos que envolvem apenas um elétron (energia cinética e interação elétron-núcleo) e termos que envolvem dois elétrons que são:

$$J_{ij} = \int \psi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^2(2) dv_1 dv_2 \quad (10)$$

que representa a interação coulombiana entre um elétron descrito pelo orbital ψ_i e um elétron descrito pelo orbital ψ_j , e o termo de troca (exchange) dado por

$$K_{ij} = \int \psi_i(1) \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (11)$$

que não possui análogo clássico e surge do fato que a função de onda deve ser anti-simétrica.

A solução das equações de Hartree-Fock-Roothaan irá fornecer N orbitais e seus respectivos autovalores. Cada um destes orbitais pode ser ocupado apenas por dois elétrons (princípio de exclusão de Pauli). Estes orbitais moleculares são organizados em ordem crescente de energia e escolhe-se os $N/2$ orbitais de mais baixa energia para serem ocupados. Este conjunto de orbitais ocupados irão fornecer um valor para a energia e um valor para a matriz densidade eletrônica, cujos elementos de matriz são dados por

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (12)$$

onde a soma se estende sobre todos os orbitais ocupados. Assim, assumindo um conjunto de valores para os coeficientes da expansão LCAO

(em geral utiliza-se o fato que a matriz densidade é igual a matriz unitária), resolve-se as equações seculares de Hartree-Fock-Roothaan, e um novo conjunto de coeficientes é obtido. Em geral este conjunto de coeficientes difere daqueles assumidos anteriormente, então faz-se uma “mistura” entre os coeficientes assumidos e aqueles obtidos da solução da equação. Teremos então um novo conjunto de OM para calcularmos os diferentes termos do Operador de Fock. Com este operador resolve-se novamente a equação secular. Este processo continua até que os coeficientes da n -ésima solução e os da $(n-1)$ -ésima solução concordem dentro de um critério de convergência pré-estabelecido na matriz densidade. Este processo é conhecido na literatura como o método do campo autoconsistente (SCF-Self Consistent Field).

O método de Hartree-Fock tem suas limitações. A principal delas é que faz-se uso da aproximação do campo médio ao desprevermos as funções de onda de um elétron. Ou seja, considera-se que cada elétron move-se em um campo médio produzido pelos outros $N-1$ elétrons e por ele próprio, o que não condiz com a realidade. Isto faz-se com que desprezamos a correlação entre os movimentos dos elétrons, ou seja, o método de Hartree-Fock não engloba a correlação eletrônica. Outros dois problemas que surgem, estão relacionados com as funções base: a) Qual deve ser o tipo de função base que irá representar melhor os orbitais atômicos ou moleculares? b) qual o número de funções base que deve ser utilizado?

Uma vez escolhida a base e resolvida as equações de Hartree-Fock-Roothaan teremos que a nossa função de onda será representada por determinante de Slater. Contudo, existirão mais de uma escolha possível para o determinante de Slater, pois podemos ocupar os orbitais moleculares de diferentes formas, ou seja, teremos diferentes configurações possíveis para a escolha da função de onda de N elétrons. Ao utilizar uma combinação linear de determinantes de Slater para representarem a função de onda do problema multieletrônico somos guiados a um procedimento de interação de configurações (Configuration Interaction - CI). O método CI auxilia muito na descrição não apenas do estado fundamental mas também na previsão das transições eletrônicas. Porém o uso de CI é muitas vezes limitado pois o número de configurações possíveis cresce com N^3 , tornando o problema impraticável do ponto de vista computacional para um número razoável de partículas.

3.2 Teoria do funcional densidade (DFT)

A teoria do funcional densidade tem os seus fundamentos nos trabalhos iniciais de Enrico Fermi. Contudo foi na segunda metade do sé-

culo XX que esta tornou-se mais popular. A teoria do funcional densidade na forma com que é utilizada[2] atualmente, fundamenta-se na existência de um funcional, a energia total que pode ser escrita como:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho], \quad (13)$$

que é função apenas da densidade de carga.

O primeiro termo é a atração eletrostática, o segundo é o termo de Hartree e o termo restante $G[\rho]$ pode ser escrito na forma

$$G[\rho] \equiv T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (14)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com a densidade de carga $\rho(\vec{r})$. O termo E_{xc} contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$ (parte da energia cinética estará nesse funcional).

Obviamente, a fórmula funcional exata para $E_{xc}[\rho]$ não é simples, nem mesmo conhecida. O procedimento de Kohn-Sham (KS) é assumir que se $\rho(\vec{r})$ variar de forma suficientemente lenta, escrevemos:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (15)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme. O funcional de energia fica:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\vec{r}. \quad (16)$$

O termo de energia cinética dos elétrons não interagentes, pode ser re-escrito como:

$$T[\rho] = -\sum_i \int \varphi_i(\vec{r})^* \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (17)$$

onde $\varphi_i(\vec{r})$ é o orbital de uma partícula.

A verdadeira densidade de carga do sistema é aquela que minimiza o funcional. Na aproximação de KS, esta minimização é realizada pela variação dos $\varphi_i(\vec{r})$ e pela introdução dos multiplicadores de Lagrange ε_i sujei-

tos ao vínculo de que o número de elétrons seja constante,

$$\sum_{i=1}^N \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 dv = 1. \quad (18)$$

O cálculo variacional nos leva às seguintes equações

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (19)$$

onde φ_i são as autofunções introduzidas pelo vínculo e $V(\mathbf{r})$ é dado por

$$V(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(\rho). \quad (20)$$

sendo $\mu_{xc}(\rho)$, o potencial de troca-correlação, dado por

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho}(\rho \varepsilon_{xc}(\rho)). \quad (21)$$

Agora, $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga auxiliar, que através de um cálculo auto consistente, leva à verdadeira densidade de carga do estado fundamental do sistema,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (22)$$

a equação (19) é conhecida como equação de KS.

Da equação de KS vemos que o funcional Energia Total pode ser escrito como:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\rho) - \mu_{xc}(\rho)] d\vec{r}, \quad (23)$$

que é a energia total do sistema em função dos autovalores ε_i .

O problema consiste em resolver as equações de KS e com isso obter a densidade de carga que fornece um mínimo para a energia total do sistema. Isto é feito utilizando o método do campo autoconsistente, similar ao caso HF. Para realizar similar procedimento, utiliza-se métodos do

tipo do gradiente conjugado (Conjugated Gradient - CG)[3] ou de Broyden[4].

Cabe aqui ressaltar que as soluções das equações de KS não são de forma nenhuma triviais, principalmente do ponto de vista computacional. Um método adicional que torna o problema do ponto de vista computacional mais facilmente de ser tratado é o método dos pseudopotenciais.

No método dos pseudopotenciais o forte potencial de caroço é substituído por um pseudopotencial e os elétrons de caroço são mantidos fixos em seus átomos de origem e somente os elétrons de valência participam do cálculo.

O Método dos pseudopotenciais atua na região do caroço iônico, eliminando a necessidade de se introduzirem os estados de caroço. Desta forma, a função de onda nesta região será substituída por uma função suave e sem nós, que pode ser descrita por um conjunto de ondas planas, ou outras funções base como por exemplo funções do tipo gaussianas.

Resolvendo as equações de KS teremos uma densidade de carga que irá fornecer a energia eletrônica do estado fundamental. A energia total será então acrescida do termo de repulsão entre os diferentes caroços.

Podemos então calcular a força sobre os caroços e a partir do gradiente das forças encontrar novas posições nucleares que irão minimizar a energia total. A seguir apresentamos alguns procedimentos de cálculo de configurações de equilíbrio.

3.3 Cálculo das configurações de equilíbrio

a) Método de máximo declive (Steepest Descent)

Este método foi desenvolvido por Cauchy em 1847 e é computacionalmente bastante simples pois utiliza apenas as derivadas de primeira ordem para o cálculo do gradiente. Como o gradiente aponta na direção do máximo crescimento da função no ponto, o método procura caminhar na direção oposta ao gradiente. Neste método usa-se o fato que

$$\vec{r}_{i,n+1} = \vec{r}_{i,n} + \Delta \vec{r}_{i,n}, \quad (24)$$

onde \vec{r}_i é a posição do i -ésimo átomo e $\Delta \vec{r}_{i,n}$ o incremento dado na posição deste átomo no sentido da força ($\vec{F}_{i,n}$) resultante sobre este átomo,

$$\Delta \vec{r}_{i,n} = k_n \frac{\vec{F}_{i,n}}{|\vec{F}_{i,n}|}. \quad (25)$$

Sendo a força calculada como o gradiente do potencial e k_n um parâmetro de ajuste do tamanho do passo. Este método é bastante aplicável, porém converge muito lentamente (apresenta uma convergência linear).

b) Método de Newton-Raphson

Também conhecido como método das secantes é um caso particular do método das aproximações sucessivas. Este método requer a avaliação da função $V(r)$ e de sua derivada $V'(r)$ em pontos r arbitrários. Se a derivada da função não se anular nas proximidades da raiz desejada então o método é aplicado. Para uma pequena distância e entorno de r a função $V(r)$ e sua derivada são aproximadamente (expansão de Taylor).

$$V(r + \varepsilon) = V(r) + \varepsilon V'(r) + \varepsilon \frac{V''}{2} + \dots \quad (26)$$

e

$$V'(r + \varepsilon) = V'(r) + \varepsilon V''(r) + \dots \quad (27)$$

Usando a fórmula de Newton-Raphson,

$$r_{i,n+1} = r_{i,n} - \frac{V(r_{i,n})}{V'(r_{i,n})} \quad (28)$$

ou

$$\varepsilon_{i,n+1} = \varepsilon_{i,n} - \frac{V(r_{i,n})}{V'(r_{i,n})}. \quad (29)$$

Teremos que se a solução tentativa $r_{i,n}$ difere da raiz verdadeira por um fator igual a $\varepsilon_{i,n}$, podemos usar as equações acima para calcular o novo ponto. O resultado é uma relação de recorrência para a solução tentativa,

$$\varepsilon_{i,n+1} = -\varepsilon_{i,n}^2 \frac{V''(r_{i,n})}{2V'(r_{i,n})}. \quad (30)$$

Isto significa que o método converge para uma forma quadrática. Para pontos próximos da raiz o número de dígitos significantes dobra a

cada passo. Esta forte propriedade de convergência faz com que o método de Newton-Raphson seja um dos melhores métodos para determinar a raiz de qualquer função derivável e cuja derivada é contínua e diferente de zero em torno da raiz. Esta propriedade também faz com que o método de Newton-Raphson seja bastante poderoso para encontrar as posições de equilíbrio (posições de mínima energia).

Uma vez obtida a superfície de mínima energia o próximo passo é verificar como os núcleos se movimentam nesta densidade de carga. Podemos continuar utilizando procedimentos quânticos, no entanto estes cálculos tornam-se cada vez mais complexos. Um método que faz o problema mais solúvel e fisicamente mais simples é o método de dinâmica molecular clássica através do uso de um campo de forças que é obtido a partir de uma superfície de energia potencial, como descreveremos a seguir.

4. Modelagem molecular - Método de dinâmica molecular clássica

4.1 Fundamentos da mecânica molecular clássica

O objetivo da modelagem molecular clássica é buscar uma metodologia para descrever as propriedades quânticas dos sistemas utilizando um campo de força que pode ser resolvido utilizando equações clássicas (equação de Newton ou de Hamilton).

Uma vez resolvida a parte eletrônica teremos uma energia que denominamos de *superfície de energia potencial* e os núcleos irão se mover de acordo com esta superfície de energia, que passamos a denominar de $V(\mathbf{R})$.

Na dinâmica molecular clássica, ao invés de resolvermos a equação de Schrödinger, resolve-se as equações clássicas de movimentos (equações de Newton) para os núcleos movendo-se em um campo de forças que foi obtido usando considerações quânticas para a obtenção, ou seja, resolve-se a equação

$$m \frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} = \vec{F} = -\nabla V(\vec{R}). \quad (31)$$

O sucesso do método de dinâmica molecular clássica esta fortemente relacionado com a obtenção de um bom potencial para a descrição do problema.

Para encontrar a superfície de energia potencial necessária a solução da equação de Newton necessitamos expressar a energia total do siste-

ma em função das coordenadas nucleares, ou seja, devemos definir o campo de força. Um campo de força que aproxima-se da realidade deve envolver termos como:

- a) Deve levar em conta a energia necessária para comprimir ou distender as ligações químicas covalentes;
- b) Deve descrever os ângulos de ligação;
- c) Deve descrever os ângulos de torção que representam os movimentos harmônicos nas ligações diedras;
- d) A interação coulombiana entre momentos de dipólos (quadrupolos, octopólos, etc) elétricos;
- e) As fracas interações do tipo forças de Van der Waals.

Todos estes termos devem ser funções explícitas das posições atômicas ou conformações moleculares. Levando estes termos em conta, o campo de força será escrito na forma

$$V = V_H + V_b + V_{tor} + V_c + V_{vdW} . \quad (32)$$

O método de campo de forças possui limitações. Fenômenos associados a transições eletrônicas, transporte eletrônico e outros fenômenos quânticos estão além desta metodologia. No entanto, energias conformacionais, morfologia de cristais e outras são bem descritos por uma boa escolha do campo de forças. Em geral uma boa escolha está associada ao fato que os parâmetros envolvidos na descrição dos diferentes componentes deste campo sejam escolhidos com base em resultados experimentais e cálculos teóricos de primeiros princípios bastante acurados.

A principal razão que justifica o uso dos métodos de dinâmica molecular clássica é que este é computacionalmente acessível enquanto que a dinâmica molecular quântica é extremamente complicada e possui um alto custo computacional. O tempo computacional em cálculos envolvendo campos de força aumenta com m^2 , onde m é o número de átomos no sistema, enquanto que para cálculos de primeiros princípios o tempo computacional vai com n^4 onde n é o número de funções base usadas na descrição dos orbitais atômicos (1s, 2s, 2p ...). Como já foi apresentado, para descrever cada um destes orbitais em geral utiliza-se várias funções do tipo gaussianas ou outro tipo de funções base. Outras razões que justificam o uso da mecânica molecular são:

- a) A mecânica molecular clássica (equações de Newton) é computacionalmente mais simples de ser entendida do que os métodos envolvendo mecânica quântica;
- b) Em mecânica molecular clássica é muito mais simples introduzir a evolução temporal;

c) Em mecânica molecular clássica é possível introduzir a temperatura como uma perturbação externa.

Para a integração da equação de Newton (resolução do problema de DM), existem vários métodos. Em geral estes métodos seguem o procedimento das diferenças finitas, no qual as posições e velocidades em um dado instante t são conhecidas, e devemos encontrar estas em um intervalo de tempo Δt posterior. A escolha de cada um destes métodos é um problema particular para cada sistema, em geral utiliza-se o critério que o algoritmo deva apresentar baixo custo de memória computacional e pequeno número de avaliações da superfície de energia potencial. Além disso, o algoritmo deve permitir o uso de um intervalo de tempo Δt grande, caso contrário o número de interações será enorme. Finalmente o algoritmo deve sempre levar em conta a conservação da energia do sistema.

Um algoritmo bastante utilizado é o algoritmo de Verlet. Dado um conjunto de posições no instante t , utiliza-se uma expansão em Taylor para as posições no passo seguinte,

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \delta t^2 + \dots \quad (33)$$

As posições no passo anterior também seguem uma série de Taylor,

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i - \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \delta t^2 \dots \quad (34)$$

Onde δt representa o passo de tempo. Somando as duas equações e desprezando os termos de ordem superior a dois temos:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i + \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \delta t^2 \quad (35)$$

Neste caso para determinar a passo no próximo passo é necessário apenas a aceleração, que é obtida por:

$$\vec{a}_i(t) = \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m} = -\frac{1}{m} \nabla V[(\vec{r}_i)]. \quad (36)$$

Assim, resolvendo o algoritmo de Verlet para cada átomo e a cada passo teremos o processo de dinâmica molecular implementado. Este

algoritmo não demanda um tempo computacional grande. Num processo de dinâmica molecular a maior parte do tempo é gasto por avaliar as forças que dependem da complexidade da superfície de energia potencial. Podemos perceber que o algoritmo de Verlet não faz uso das velocidades, contudo estas são necessárias para o cálculo da energia cinética que somada a energia potencial irá fornecer a energia total do sistema. As velocidades podem ser obtidas por subtrair as expansões em Taylor anteriores, o resultado é

$$v_i(t) = \frac{d \vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (37)$$

Podemos perceber que as trajetórias obtidas a partir das equações para as posições em passos alternados estão sujeitas a imprecisões numéricas, pois toma-se a diferença nas posições (quantidades grandes) com o objetivo de obter o passo que leva a posição seguinte (quantidade pequena). Isto pode ser evitado usando o algoritmo de meio passo (*leapfrog*), de forma que

$$\vec{r}_i(t + \delta t / 2) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t)}{\delta t} \quad (38)$$

e

$$\vec{r}_i(t - \delta t / 2) = \frac{\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{\delta t}. \quad (39)$$

Com isso a equação para a posição ficará:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t + \delta t / 2)\delta t. \quad (40)$$

A velocidade será dada pela média, ou seja,

$$v_i(t) = \frac{d \vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{v}_i(t + \delta t / 2) - \vec{v}_i(t - \delta t / 2)}{2}. \quad (41)$$

Assim, conhecendo as posições e as velocidades do sistema num instante de tempo t teremos como avaliar a força pelo gradiente da energia potencial e com isso usar as equações de Newton para obter a dinâmica do sistema ou de forma alternativa calcular a Hamiltoniana $H = T + U$ e utili-

zar as equações de Hamilton para descrever a dinâmica.

5. Considerações finais

Este texto aborda o estado de arte em termos de estabilidade e propriedades eletrônicas de materiais, contudo não é feito um grande rigor com relação a notação utilizada. É feito apenas uma resenha do problema e materiais mais completos que abordam o mesmo tema podem ser obtidos em diferentes referências.

6. Referências bibliográficas

- [1] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [2] Kohn W. e Sham L. J. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review 140, A1133-A1138 (1965).
- [3] Sinnott, J. and Luenberger, David G. (1967), "Solution of Optimal Control Problems by the Method of Conjugate Gradients," Preprints of the 1967 Joint Automatic Control Conference (1967) 74-77.
- [4] J. Phys. A.: Math. Gen. 17, L317-L321 (1984).

