

# Estudo das Interações de van der Waals no Contexto da Teoria do Funcional da Densidade e Aplicações em Nanoestruturas

Matheus Josué de Souza Matos

Orientador: Mário S. C. Mazzoni

Dissertação de Mestrado



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlações Não Locais no DFT

- Correlações Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlações Não Locais no DFT

- Correlações Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlacões Não Locais no DFT

- Correlacões Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlacões Não Locais no DFT

- Correlacões Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações

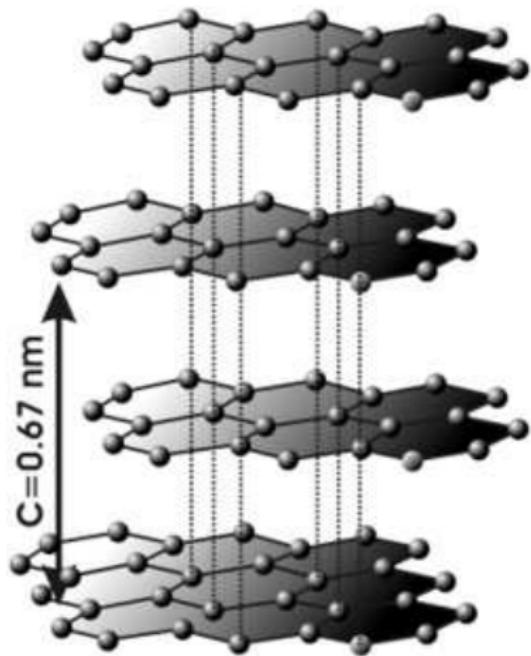


# Nanoestruturas de Carbono



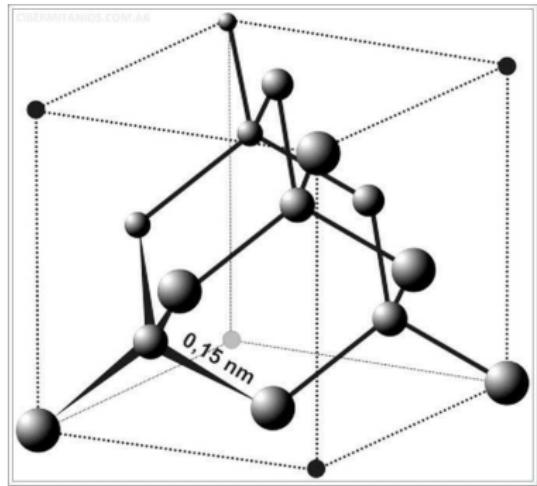
- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de  $C_{60}$  em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

# Nanoestruturas de Carbono



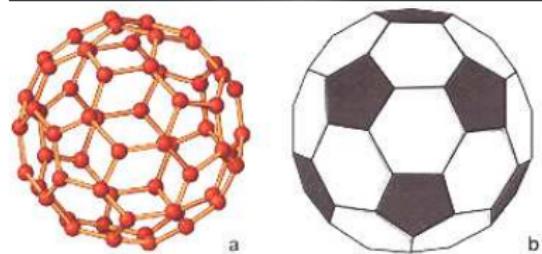
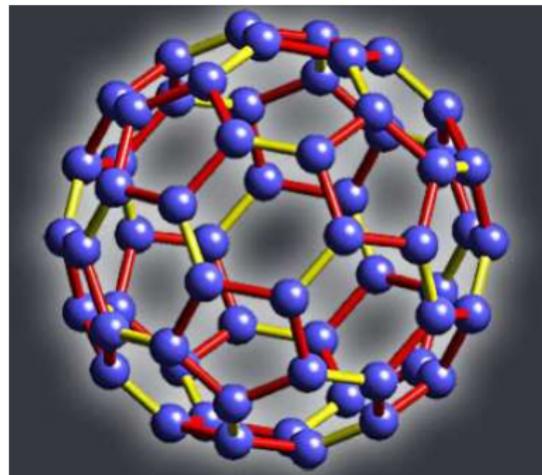
- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfó.
- A descoberta da molécula de  $C_{60}$  em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

# Nanoestruturas de Carbono



- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfó.
- A descoberta da molécula de  $C_{60}$  em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

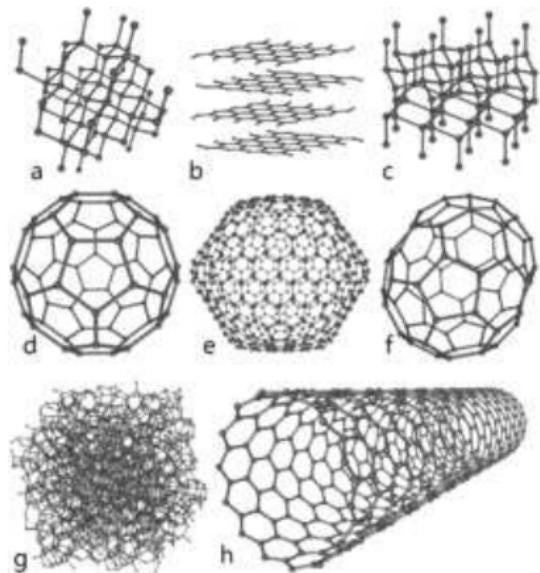
# Nanoestruturas de Carbono



- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de  $C_{60}$  em 1985<sup>a</sup> representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

<sup>a</sup> H. W. Kroto J. R. Heath S. C. O'Brien R. F. Curl e R. E. Smalley *Nature* 318, 162 - 163 (1985)

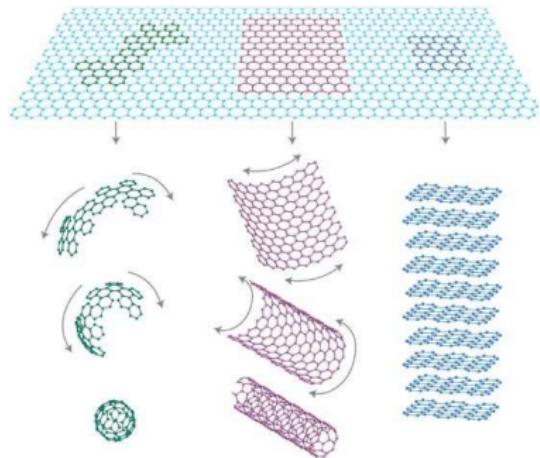
# Nanoestruturas de Carbono



a) diamante, b) grafite, c) diamante hexagonal, d) fulereno  $C_{60}$ , e) fulereno  $C_{540}$ , f) fulereno  $C_{70}$ , g) carbono amorfó, e finalmente, h) nanotubo

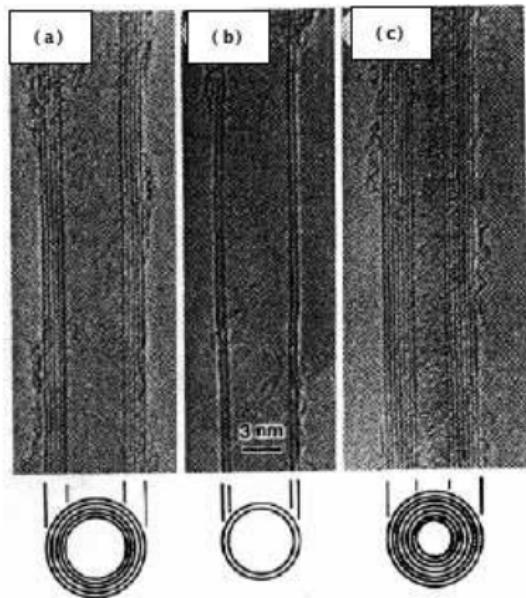
- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfo.
- A descoberta da molécula de  $C_{60}$  em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- **Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno** são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

# Nanoestruturas de Carbono



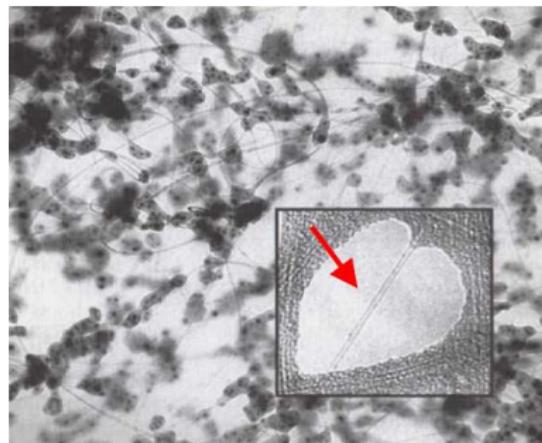
- Até 1985, apenas três formas alotrópicas do carbono eram conhecidas, as de ocorrência natural, sendo elas o grafite, o diamante e o carbono amorfó.
- A descoberta da molécula de  $C_{60}$  em 1985 representou um marco na ciência dos materiais;
- A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram os compostos nanoestruturados para o centro das atenções;
- Nanotubos de carbono, nanopartículas, redes organo-metálicas e, mais recentemente, o grafeno são alguns exemplos de estruturas que têm sido extensivamente estudadas.

# Nanotubos de Carbono



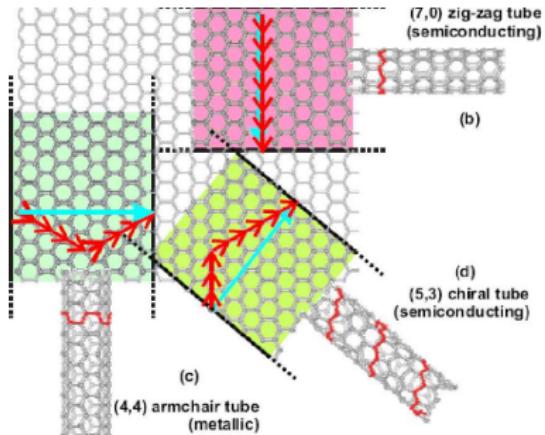
- Descobertos em 1991 por Sumio Iijima e desde então são foco de grande interesse na comunidade científica.
- Estruturas unidimensionais geradas a partir de folhas de grafeno enroladas em várias direções e podem ter múltiplas camadas ou apenas uma camada.
- Dependendo da direção de enrolamento e do diâmetro os nanotubos podem apresentar propriedades eletrônicas totalmente distintas, variando de metálico a semicondutor.
- Ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, torna os nanotubos de carbono materiais especiais para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos.

# Nanotubos de Carbono



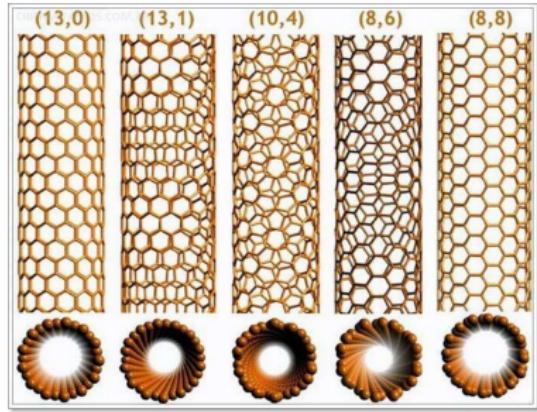
- Descobertos em 1991 por Sumio Iijima e desde então são foco de grande interesse na comunidade científica.
- Estruturas unidimensionais geradas a partir de folhas de grafeno enroladas em várias direções e podem ter múltiplas camadas ou apenas uma camada.
- Dependendo da direção de enrolamento e do diâmetro os nanotubos podem apresentar propriedades eletrônicas totalmente distintas, variando de metálico a semicondutor.
- Ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, torna os nanotubos de carbono materiais especiais para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos.

# Nanotubos de Carbono



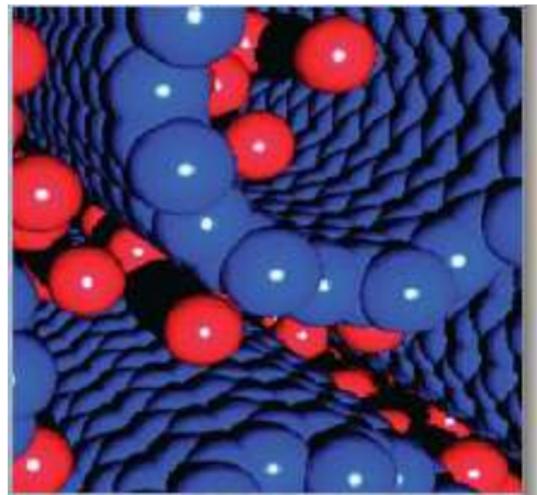
- Descobertos em 1991 por Sumio Iijima e desde então são foco de grande interesse na comunidade científica.
- Estruturas unidimensionais geradas a partir de folhas de grafeno enroladas em várias direções e podem ter múltiplas camadas ou apenas uma camada.
- Dependendo da direção de enrolamento e do diâmetro os nanotubos podem apresentar propriedades eletrônicas totalmente distintas, variando de metálico a semicondutor.
- Ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, torna os nanotubos de carbono materiais especiais para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos.

# Nanotubos de Carbono



- Descobertos em 1991 por Sumio Iijima e desde então são foco de grande interesse na comunidade científica.
- Estruturas unidimensionais geradas a partir de folhas de grafeno enroladas em várias direções e podem ter múltiplas camadas ou apenas uma camada.
- Dependendo da direção de enrolamento e do diâmetro os nanotubos podem apresentar propriedades eletrônicas totalmente distintas, variando de metálico a semicondutor.
- Ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, torna os nanotubos de carbono materiais especiais para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos.

# Nanotubos de Carbono



Nano-armazenadores de argônio e hidrogênio, sensores de gás, pinças e pontas de microscópio, dispositivos emissores por efeito de campo, dentre outros.

- Descobertos em 1991 por Sumio Iijima e desde então são foco de grande interesse na comunidade científica.
- Estruturas unidimensionais geradas a partir de folhas de grafeno enroladas em várias direções e podem ter múltiplas camadas ou apenas uma camada.
- Dependendo da direção de enrolamento e do diâmetro os nanotubos podem apresentar propriedades eletrônicas totalmente distintas, variando de metálico a semicondutor.
- Ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, torna os nanotubos de carbono materiais especiais para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos.



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlacões Não Locais no DFT

- Correlacões Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações



# Mecânica Quântica e Nanoestruturas

A equação de Schroedinger dependente do tempo para um sistema composto de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (1)$$

com<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{Ne} \end{aligned}$$

- $\hat{T}_e$  o operador de energia cinética eletrônica;
- $\hat{T}_N$  o operador energia cinética nuclear e  $M_\alpha$  a massa do núcleo  $\alpha$  na posição  $\mathbf{R}_\alpha$ ;
- $\hat{V}_e$  o operador energia potencial repulsiva elétron-elétron;
- $\hat{V}_N$  o operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo;
- $\hat{V}_{Ne}$  o operador referente a atração elétron-núcleo.

<sup>1</sup>O hamiltoniano em unidades atômicas  $\hbar = |e| = m_e = 1$



# Quais as principais aproximações?

## • Born-Oppenheimer,

Desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2}_{\text{Aproximação de Born-Oppenheimer}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}$$

# Quais as principais aproximações?

- **Born-Oppenheimer,**

Desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{Constante}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$

Constante

Potencial Fixo,  $V_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{ext}$



# Quais as principais aproximações?

- **Born-Oppenheimer,**

Desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{Constante}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$

Constante

Potencial Fixo,  $V_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{ext}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{ele}^{\mathbf{R}_{\alpha}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{ext} \\ \hat{H}_{ele} \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = E_{ele} \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \end{array} \right. \quad (2)$$

# Quais as principais aproximações?

- **Teoria de Hartree,**

Aproxima o potencial de interação eletrônico por um campo médio de  $N - 1$  elétrons para cada partícula, fazendo o movimento de cada elétron ser governado pela equação de Schroedinger de uma única partícula;

$$V_H^i = \sum_{j \neq i}^N \int d^3 r' \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3)$$

- **Teoria de Hartree-Fock,**

Função de onda pode ser aproximada por um único determinante de Slater;

$$\Phi^S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (4)$$



## Quais as principais aproximações?

- **Teoria de Hartree,**

Aproxima o potencial de interação eletrônico por um campo médio de  $N - 1$  elétrons para cada partícula, fazendo o movimento de cada elétron ser governado pela equação de Schroedinger de uma única partícula;

$$V_H^i = \sum_{j \neq i}^N \int d^3 r' \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3)$$

- **Teoria de Hartree-Fock,**

Função de onda pode ser aproximada por um único determinante de Slater;

$$\Phi^S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (4)$$



# Teoria do Funcional da Densidade - DFT

- Na Teoria de Hartree e Hartree-Fock a quantidade chave é a função de onda.
- No DFT o foco é na densidade eletrônica,

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} \quad (6)$$

- A densidade eletrônica total integrada dá o número de elétrons

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

# Teoria do Funcional da Densidade - DFT

- Na Teoria de Hartree e Hartree-Fock a quantidade chave é a função de onda.
- No DFT o foco é na densidade eletrônica,

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} \quad (6)$$

- A densidade eletrônica total integrada dá o número de elétrons

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

# Teoria do Funcional da Densidade - DFT

- Na Teoria de Hartree e Hartree-Fock a quantidade chave é a função de onda.
- No DFT o foco é na densidade eletrônica,

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \longrightarrow n(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} \quad (6)$$

- A densidade eletrônica total integrada dá o número de elétrons

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

# Os teoremas do DFT

DFT é baseado em dois teoremas devido a Hohenberg e Kohn

Hohenberg-Kohn, Phys.Rev.B 136, 864 (1964)

## Primeiro Teorema

*o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ , ou seja,*

$$v(\mathbf{r}) = v[n](\mathbf{r}). \quad (7)$$

## Segundo Teorema

*A energia do estado fundamental  $E_0[n]$  é mínima para densidade  $n(\mathbf{r})$  exata,*

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (8)$$



## Primeiro Teorema,

- $v_{ext}(\mathbf{r})$  determina  $n(\mathbf{r})$ ;
- a densidade  $n(\mathbf{r})$  do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade  $\psi_0 = \psi[n_0]$ ;
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;



## Primeiro Teorema,

- $v_{ext}(\mathbf{r})$  determina  $n(\mathbf{r})$ ;
- a densidade  $n(\mathbf{r})$  do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade  $\psi_0 = \psi[n_0]$ ;
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;



## Primeiro Teorema,

- $v_{ext}(\mathbf{r})$  determina  $n(\mathbf{r})$ ;
- a densidade  $n(\mathbf{r})$  do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade  $\psi_0 = \psi[n_0]$ ;
- O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade;

## Segundo Teorema,

- Um funcional universal para energia  $E[n]$  em termos da densidade pode ser definido;
- Princípio variacional associado a densidade eletrônica;



# As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em:

- um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n], \quad (9)$$

Energia de troca-correlação:  
não conhecemos uma forma  
exata de escrever esse termo.  
(aproximações)



# As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em:

- um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade eletrônica,

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n], \quad (9)$$

Energia de troca-correlação:  
não conhecemos uma forma  
exata de escrever esse termo.  
(aproximações)

- mas onde cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Interação elétron-núcleo ou  
qualquer outro potencial  
externo

Termo de Hartree clássico

Potencial de troca-correlação

- As autofunções  $\psi_i(\mathbf{r})$  são usadas na construção da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

# As Equações de Kohn-Sham

KS propuseram mapear (exatamente) o problema de muitos elétrons em:

- mas onde cada elétron se move em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Interação elétron-núcleo ou qualquer outro potencial externo

Termo de Hartree clássico

Potencial de troca-correlação

- As autofunções  $\psi_i(\mathbf{r})$  são usadas na construção da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$



# Aproximações da Energia de Troca-Correlação

Aproximações para  $E_{xc}$ :

- **LDA** - assume que  $E_{xc}$  depende somente do valor local de  $n$ . Considera-se então o sistema não homogêneo de muitos corpos similar aos sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} d^3 r, \quad (9)$$

- **GGA** - Em sistemas reais a densidade é não homogênea, ou seja,  $n(\mathbf{r})$  varia espacialmente. Uma forma de corrigir a aproximação LDA para sistemas não homogêneos é expressar o funcional  $E_{xc}[n]$  também em termos do gradiente da densidade de carga total.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3 r. \quad (10)$$

Existem várias propostas para o funcional  $E_{xc}^{GGA}$ , os quais diferem apenas pelo modo de construção de  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ . Atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE), de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang (PW), de Perdew e de Becke.

# Algumas Limitações do DFT

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;
- **Interações de van der Waals**



# Algumas Limitações do DFT

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;
- **Interações de van der Waals**



# Algumas Limitações do DFT

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;
- **Interações de van der Waals**



# Algumas Limitações do DFT

- Sistemas fortemente correlacionados;
- Elementos pesados;

## • Interações de van der Waals

- Falha é atribuída a natureza de curto alcance do funcional de correlação das aproximações;
- No LDA a densidade de energia de correlação é simplesmente dado pela densidade de energia de um gás de elétrons homogêneo calculado para uma densidade local;
- Apenas regiões no espaço com densidades diferentes de zero contribuem para a energia de correlação;
- No GGA a densidade de energia de correlação leva em conta também inomogeneidades na densidade na vizinhança imediata de  $\mathbf{r}$ , mas também é insuficiente para descrever vdW.



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

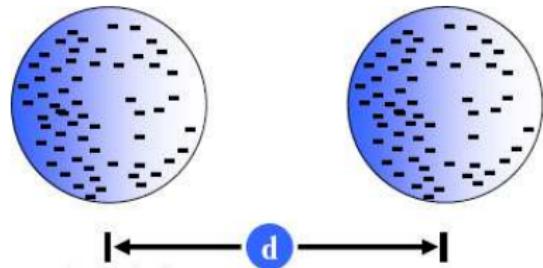
## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlacões Não Locais no DFT

- Correlacões Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações

# O que são as interações de van der Waals?



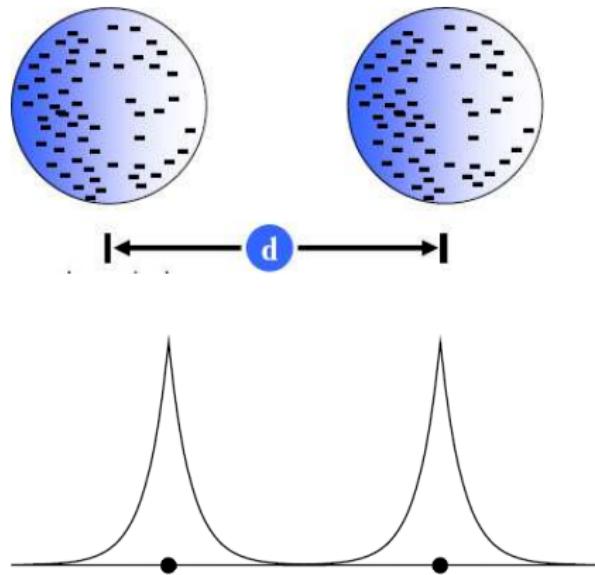
- A interação de vdW pode ser entendida como interação entre dipolos que flutuam instantaneamente em sistemas neutros;
- Sua existência pode ser demonstrada utilizando teoria de perturbação independente do tempo para sistemas neutros onde não existe superposição das densidades eletrônicas;
- Isso resulta num comportamento assintótico proporcional a  $1/R^6$ , sendo  $R$  a distância entre os dois fragmentos neutros,

$$\varepsilon_{vdW} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (11)$$

- É um fenômeno de correlação não local, de origem puramente quântica. É comum referir-se às forças de vdW como forças de correlação não local, principalmente no contexto do DFT.



# O que são as interações de van der Waals?



- A interação de vdW pode ser entendida como interação entre dipolos que flutuam instantaneamente em sistemas neutros;
- Sua existência pode ser demonstrada utilizando teoria de perturbação independente do tempo para sistemas neutros onde não existe superposição das densidades eletrônicas;
- Isso resulta num comportamento assintótico proporcional a  $1/R^6$ , sendo  $R$  a distância entre os dois fragmentos neutros,

$$\varepsilon_{vdW} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (11)$$

- É um fenômeno de correlação não local, de origem puramente quântica. É comum referir-se às forças de vdW como forças de correlação não local, principalmente no contexto do DFT.



# O que são as interações de van der Waals?

No caso de átomos de hidrogênio, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito simplesmente como:

$$H = H_{A0} + H_{B0} + W, \quad (11)$$

com a interação dipolo-dipolo  $W$  dado por:

$$W = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B). \quad (12)$$

O nosso problema será calcular o efeito perturbativo devido a  $W$  e sua dependência com  $R$ . Não teremos correções de primeira ordem. Os efeitos de segunda ordem de  $W$ , que constitui a mais importante correção de energia. Obtemos:

$$\varepsilon_2 = \sum_{\substack{n,l,m \\ n',l',m'}} \frac{|\langle \phi_{nlm}^A; \phi_{n'l'm'}^B | W | \phi_{100}^A; \phi_{100}^B \rangle|^2}{2E_0 - E_n - E_{n'}} \quad (13)$$

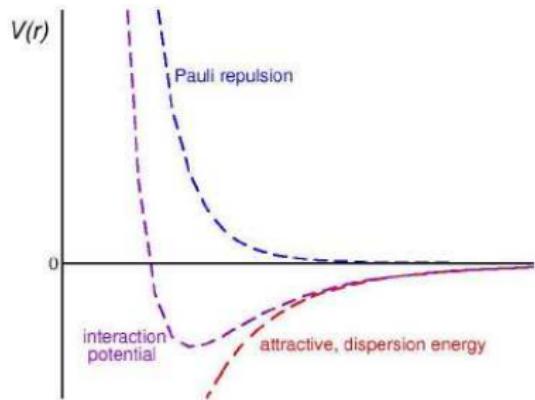
$$= \frac{1}{R^6} \sum_{A,B} \frac{|(x_{0A} x_{0B} + y_{0A} y_{0B} - 2z_{0A} z_{0B})|^2}{\omega_{0A} + \omega_{0B}}, \quad (14)$$

no qual a soma exclui o estado fundamental,  $\omega_{0A}$  é a diferença entre o  $A$ -ésimo estado excitado e o estado fundamental,  $x_{0A}$  é o elemento de matriz  $\langle \phi_{nlm}^A | x_A | \phi_{100}^A \rangle$  e o índice  $A$  no somatório representa os três números quânticos  $n, l$  e  $m$ .

- A interação de vdW pode ser entendida como interação entre



# O que são as interações de van der Waals?

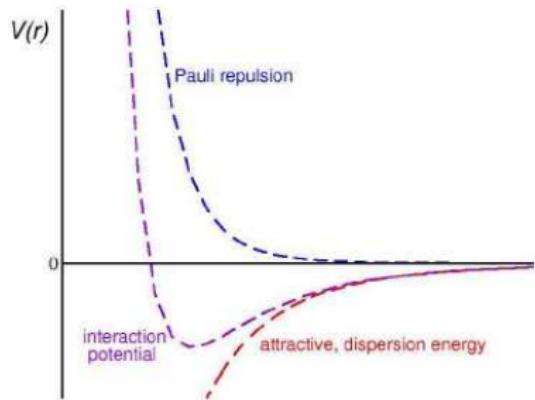


- A interação de vdW pode ser entendida como interação entre dipolos que flutuam instantaneamente em sistemas neutros;
- Sua existência pode ser demonstrada utilizando teoria de perturbação independente do tempo para sistemas neutros onde não existe superposição das densidades eletrônicas;
- Isso resulta num comportamento assintótico proporcional a  $1/R^6$ , sendo  $R$  a distância entre os dois fragmentos neutros,

$$\varepsilon_{vdW} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (11)$$

- É um fenômeno de correlação não local, de origem puramente quântica. É comum referir-se às forças de vdW como forças de correlação não local, principalmente no contexto do DFT:

# O que são as interações de van der Waals?



- A interação de vdW pode ser entendida como interação entre dipolos que flutuam instantaneamente em sistemas neutros;
- Sua existência pode ser demonstrada utilizando teoria de perturbação independente do tempo para sistemas neutros onde não existe superposição das densidades eletrônicas;
- Isso resulta num comportamento assintótico proporcional a  $1/R^6$ , sendo  $R$  a distância entre os dois fragmentos neutros,

$$\varepsilon_{vdW} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (11)$$

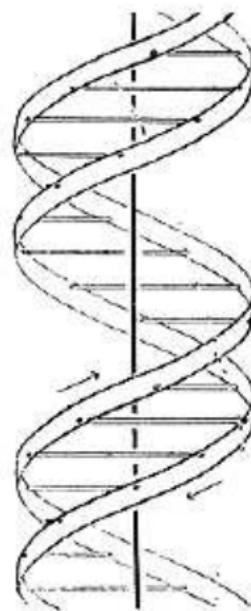
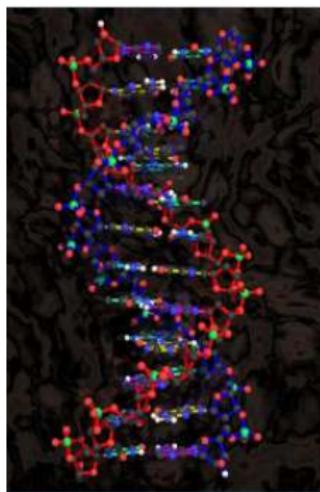
- É um fenômeno de correlação não local, de origem puramente quântica. É comum referir-se às forças de vdW como forças de correlação não local, principalmente no contexto do DFT;



# Por que estudar interações de vdW no DFT?

Estar habilitado a estudar uma classe de sistemas de regiões de baixa densidade como:

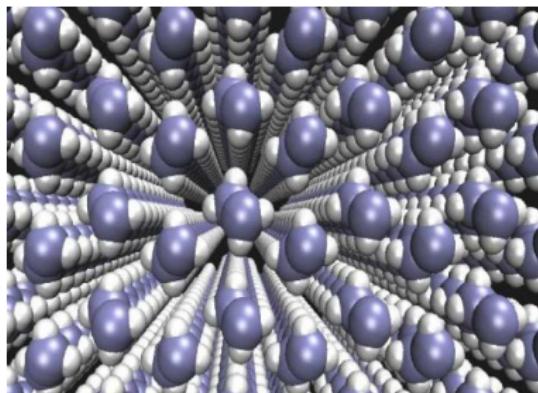
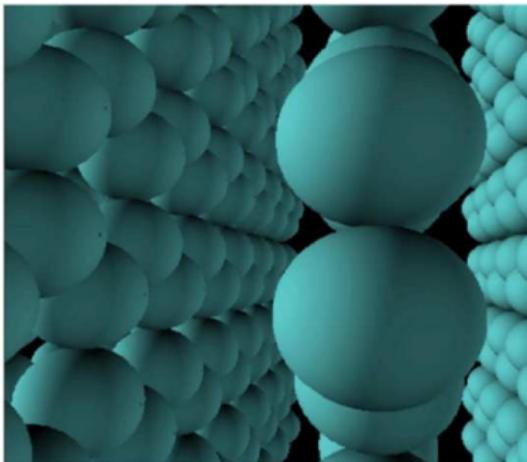
- DNA;



# Por que estudar interações de vdW no DFT?

Estar habilitado a estudar uma classe de sistemas de regiões de baixa densidade como:

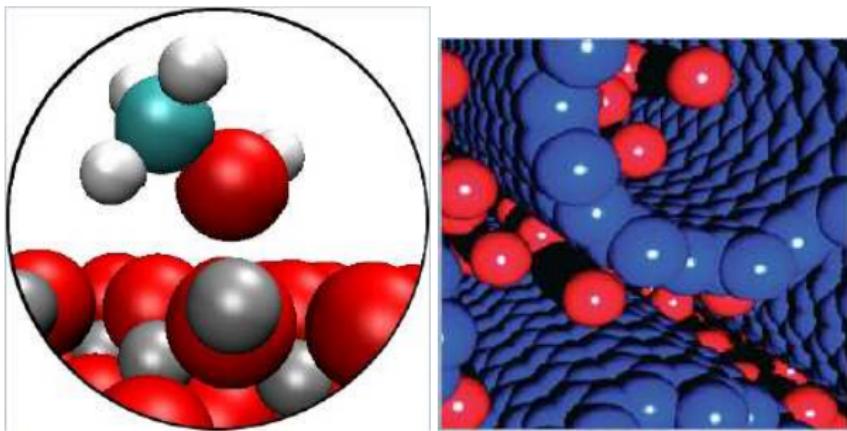
- sistemas esparsos;



# Por que estudar interações de vdW no DFT?

Estar habilitado a estudar uma classe de sistemas de regiões de baixa densidade como:

- sistemas interagindo: adsorção, armazenamento de hidrogênio em nanotubos...



# Por que estudar interações de vdW no DFT?

Estar habilitado a estudar uma classe de sistemas de regiões de baixa densidade como:

- sistemas biológicos;
- nanoestruturas;
- matéria mole.



# Interações de van der Waals no DFT

Em desenvolvimentos recentes, duas estratégias tem sido adotadas para superar essa deficiência do DFT:

- Correção empírica ou semi-empírica utilizando uma função de corte que elimine interações entre átomos ou moléculas a curtas distâncias (que são muito bem descritas nos esquemas DFT usuais), mas que leve em conta as interações de vdW a distâncias maiores.
- A determinação de uma forma geral para um funcional de correlação não-local para incorporação em esquemas DFT existentes;



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlações Não Locais no DFT

- Correlações Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações



# Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT

Para levar em conta a correlação eletrônica devido às interações de vdW, utilizando uma correção semi-empírica, corrigimos a energia total de Kohn-Sham, no programa SIESTA, a interação entre cada par de átomos  $i, j$ , em  $\mathbf{R}_i$  e  $\mathbf{R}_j$  com  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ , adicionando a energia atrativa

$$\varepsilon_{ij}^{vdW} = -f_{ij} \cdot \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \quad (12)$$

onde  $f_{ij}$  é a função de corte que deve ser um para valores de  $R$  grande e zero para valores pequenos de  $R$ . As constantes  $C_6^{ij}$  são obtidas através da fórmula de London:

$$C_6^{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \quad (13)$$

onde  $I_i$  é o potencial de ionização e  $\alpha_i$  a polarizabilidade do átomo em  $\mathbf{R}_i$ . Para eliminar o singularidade de  $R^{-6}$  quando  $R \rightarrow 0$  utilizamos a função<sup>2</sup>:

$$f_{ij}(R_{ij}) = 1 - \exp \left( -\lambda \left( \frac{R_{ij}}{R_{cov}} \right)^8 \right) \quad (14)$$

onde  $R_{cov}$  é a soma dos raios covalentes dos átomos interagindo. A constante  $\lambda$  é determinada com a condição de reprodução de resultados experimentais conhecidos.



# Função de Corte e Condições para determinar $\lambda$

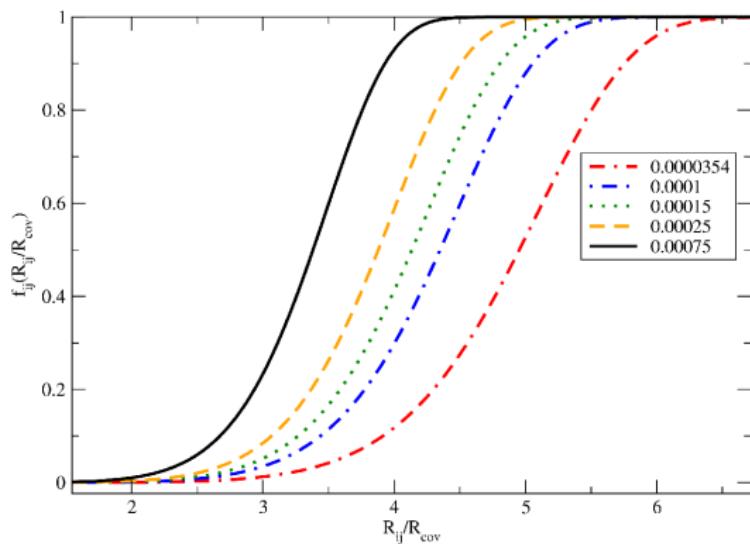


Figura: Função de Corte para alguns valores de  $\lambda$  utilizando o raio de vdW do carbono

$$f_{ij}(R_{ij}) = 1 - \exp \left( -\lambda \left( \frac{R_{ij}}{R_{cov}} \right)^8 \right)$$

Algumas das condições são:

- Energia de interação entre as folhas de grafeno no grafite deve ser consistente com o espaçamento experimental interlayer  $d_{expt} = 3.336\text{\AA}^a$ ;
- Energia de exfoliação para o grafite de acordo com valores experimentais;
- Reprodução da constante de  $c$  do grafite;
- Compressibilidade volumétrica (Bulk modulus  $B_0$ ) experimental;

<sup>a</sup>F. Ortmann, F. Bechstedt, and W. G. Schmidt. PRB 73,205101, 2006

## Força e Stress devido às interações de vdW

Para calcular a força entre os átomos devido a vdW adicionamos à força resultante em cada partícula a correção,

$$\mathbf{F}_{ij}^{vdW} = -6f_{ij}C_6^{ij} \left( \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{R^8} \right). \quad (15)$$

O stress é calculado utilizando a relação para duas partículas interagindo através de forças centrais<sup>3</sup>,

$$\sigma_{\alpha\beta}^{vdW} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{k \neq k'} \frac{(\mathbf{R}_{kk'})_\alpha (\mathbf{R}_{kk'})_\beta}{R_{kk'}} \left( \frac{d\varepsilon_{kk'}^{vdW}}{dR_{kk'}} \right), \quad (16)$$

onde  $\Omega$  é o volume da célula unitária.

<sup>3</sup>Richard M. Martin. Electronic Structure. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.



# Implementação da Correção no Programa SIESTA

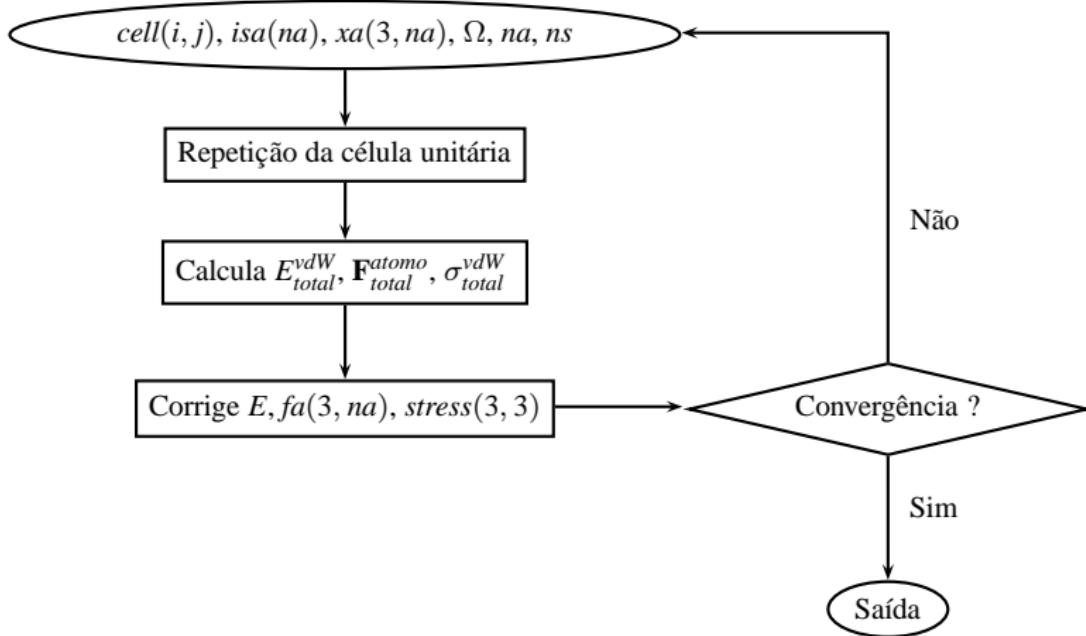


Figura: Ciclo no cálculo das interações de vdW dentro do programa SIESTA.



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- **Resultados e Discussões**
- Aplicações

## 3 Correlacões Não Locais no DFT

- Correlacões Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações

# Determinação da Constante de Corte

- Para cada  $\lambda$  da função de corte realizamos cálculos para determinar a curva de coesão entre camadas para o grafite com a correção implementada;
- Constande de rede  $c$  fixa nos cálculos;
- A energia de coesão entre camadas do grafite, ou energia de exfoliação, é dada por:

$$E_{coesao} = E_{grafite}(c) - E_{grafite}(c \rightarrow \infty),$$

- Calculamos para cada valor de  $\lambda$  o módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) utilizando a equação de estado de Murnaghan:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{V_0/V^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) + \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad (17)$$

onde  $B_0$  é o módulo da compressibilidade volumétrica a pressão zero,  $B'_0$  é a derivada em relação a pressão para temperatura constante,  $V_0$  é o volume a pressão zero e  $V$  é o volume obtido para a célula unitária para cada valor de  $c$ .

# Determinação da Constante de Corte

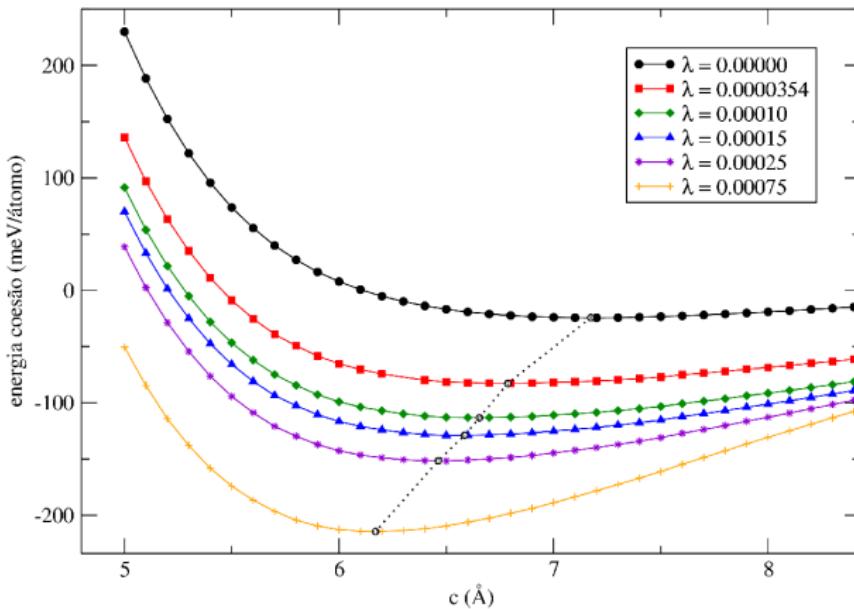


Figura: Variação da energia de coesão entre camadas com a constante de rede  $c$  do grafite para vários valores de  $\lambda$ . A linha tracejada indica os mínimos das curvas determinados por um ajuste com a equação de Murnaghan



# Determinação da Constante de Corte

**Tabela:** Valores para a energia de coesão entre camadas do grafite ( $E_c$ ) em meV/átomo; o valor mínimo de  $c$ , em cada curva, em Å ; o bulk modulus,  $B_0$ , em GPa; e o volume em Å<sup>3</sup>, para cada valor de  $\lambda$ . Abaixo os resultados para os cálculos feitos com LDA, vdW-DF, e os resultados experimentais.

$\lambda$	$c_{min}$	$E_c$	$B_0$	$V_0$
$7.50 \cdot 10^{-4}$	6.17	214.5	80.2	32.5
$2.50 \cdot 10^{-4}$	6.46	151.6	47.7	34.3
$1.50 \cdot 10^{-4}$	6.58	129.0	38.5	35.1
$1.00 \cdot 10^{-4}$	6.65	113.3	33.6	35.5
$3.54 \cdot 10^{-5}$	6.79	82.88	26.8	36.3
0.00 - GGA	7.17	24.3	19.0	38.6
LDA	6.27	70.3	54.3	33.1
vdW-DF	6.80	84.7	39.2	36.7
Experimental	6.70 <sup>a</sup>	35-52 <sup>b</sup>	33.8-41 <sup>a</sup>	35.19 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Eunja Kim and Changfeng Chen, *Physics Letters A*, 326,442,2004

<sup>b</sup>Zacharia *et al.*, *PRB*, 69,155406, 2004

# Comparação entre os Funcionais de troca e correlação

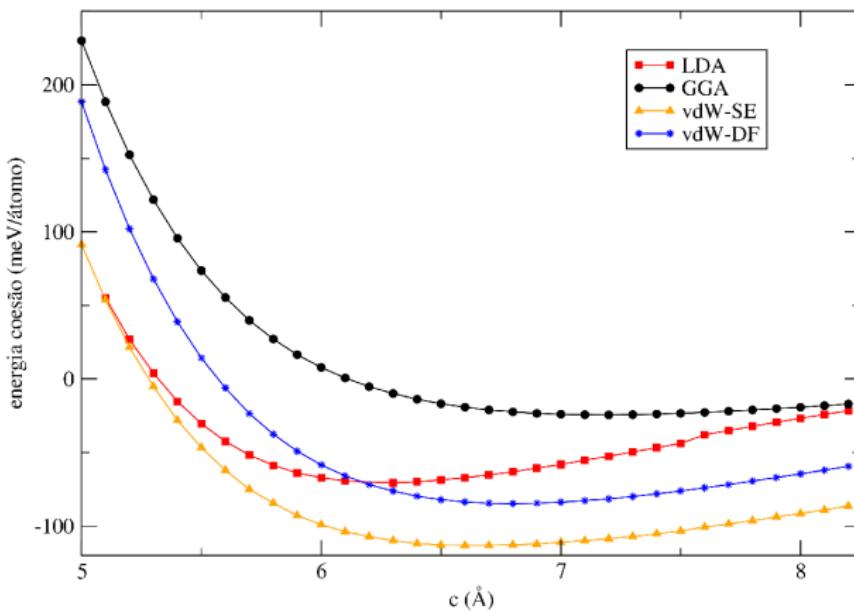


Figura: Variação da energia de coesão entre camadas com a constante de rede  $c$  do grafite para os diversos tipos de funcionais de troca e correlação, GGA, LDA, vdW-DF e vdW-SE com  $\lambda_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ .

# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlações Não Locais no DFT

- Correlações Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações



## Grafite-BN

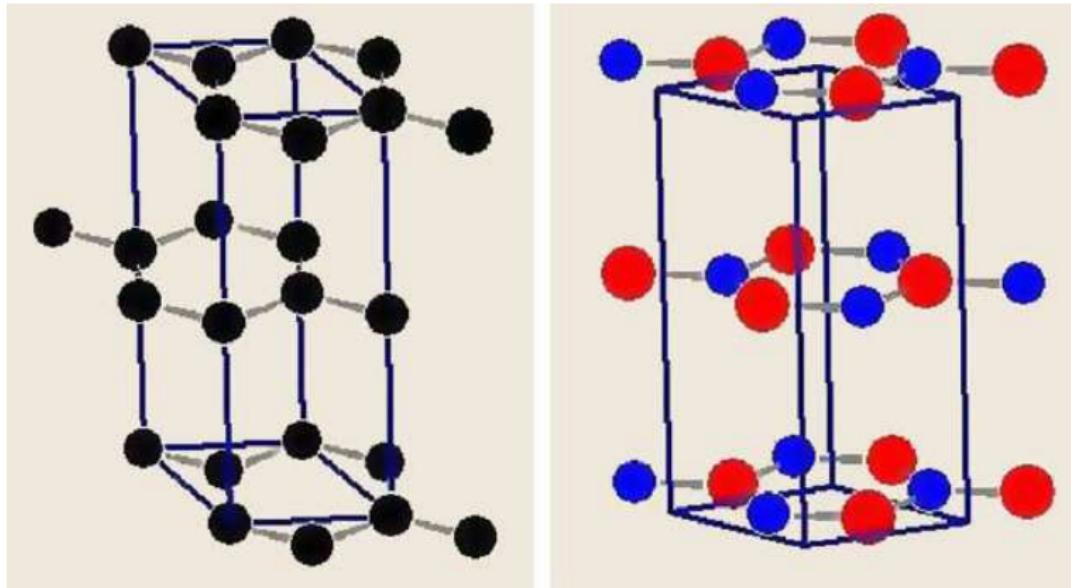
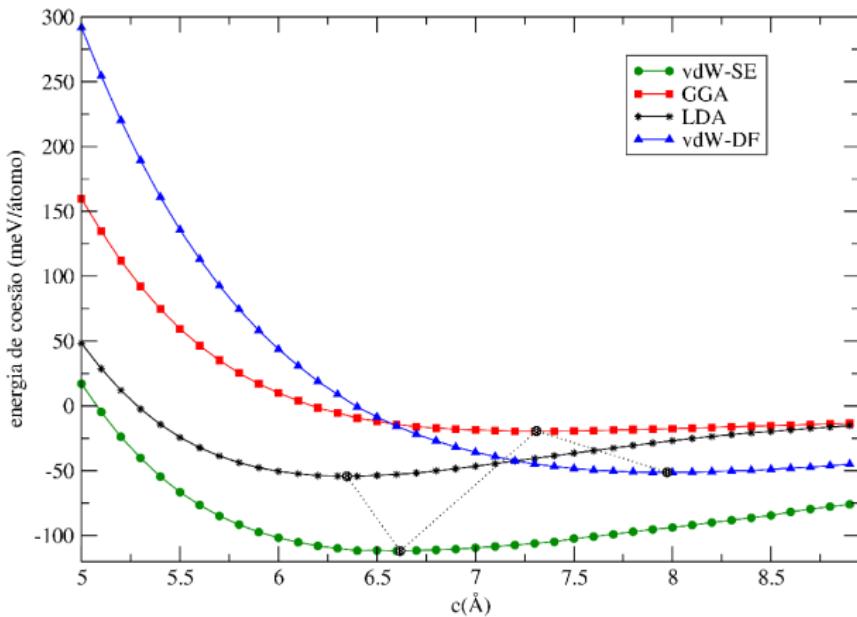


Figura: Estrutura cristalina do grafite na esquerda e do grafite-BN na direita<sup>4</sup>

<sup>4</sup>Eunja Kim and Changfeng Chen, *Physics Letters A*, 326,442,2004

# Grafite-BN



**Figura:** Variação da energia de coesão entre camadas com a constante  $c$  do grafite-BN para os diversos tipos de funcionais de troca e correlação.



# Grafite-BN

**Tabela:** Valores para a energia de coesão entre camadas do grafite-BN  $E_c$  em meV/átomo, o valor mínimo de  $c$  em Å, o bulk modulus  $B_0$  em GPa, e o volume  $V_0$  em Å<sup>3</sup> para cada funcional.

Método	$c_{min}$	$E_c$	$B_0$	$V_0$
GGA	7.31	19.4	10	40.1
LDA	6.35	54.2	38.2	34.1
vdW-SE	6.62	111.8	26.8	35.9
GGA+vdW <sup>b</sup>	6.55	95.5		
vdW-DF	7.97	51.3	19.1	44.6
vdW-DF <sup>c</sup>	7.26	26	11	
<b>Experimental</b>	<b>6.66<sup>a</sup></b>		<b>36.7<sup>a</sup></b>	<b>36.168<sup>a</sup></b>

<sup>a</sup>Kim *et al.*, Physics Letters A, 326, 442, 2004.

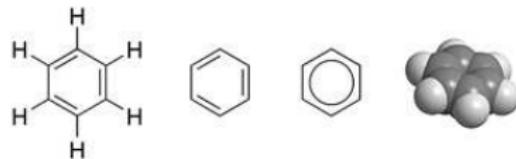
<sup>b</sup>Ortmann *et al.*, PRB 73, 205101, 2006.

<sup>c</sup>Rydberg *et al.*, PRL 91, 126402, 2003.

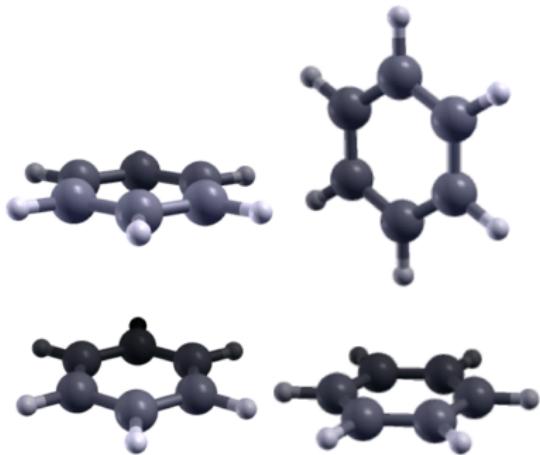
Erro em relação ao experimento:

- Para  $c_{min}$ : GGA ≈ 10%, LDA ≈ 5%, vdW-SE ≈ 0.7%, vdW-DF ≈ 20%
- Para  $B_0$ : GGA ≈ 80%, LDA ≈ 4%, vdW-SE ≈ 28%, vdW-DF ≈ 50%

# Benzeno



**Figura:** Fórmula estrutural do benzeno. O benzeno é formado por apenas doze átomos, seis carbonos e seis hidrogênios.

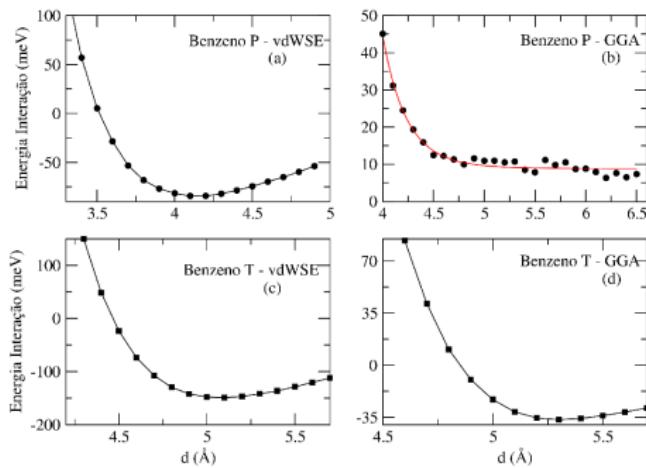


**Figura:** Duas das configurações de interação entre um par de benzeno estudadas. Esquerda:configuração paralela, Direita:configuração  $T$

# Benzeno

A energia de interação entre as moléculas de benzeno é dada por:

$$\begin{aligned} E_{int} &= E_{total} [(C_6H_6)_1 + (C_6H_6)_2] - E_{total} \left[ (C_6H_6)_1^{fantasma} + (C_6H_6)_2^{fantasma} \right] \\ &- E_{total} \left[ (C_6H_6)_1 + (C_6H_6)_2^{fantasma} \right] \end{aligned} \quad (18)$$



**Figura:** Energia de interação entre as moléculas de benzeno para as duas configurações estudadas, utilizando o funcional GGA e o método vdW-SE.



# Benzeno

**Tabela:** Distâncias de equilíbrio (em Å) calculadas, e energias de ligação (em meV) para as configurações benzeno-P e benzenoT.  $\Delta d$  é o erro percentual relativo da distância de equilíbrio em relação ao resultado experimental<sup>b</sup>

Método	$d_{min}$	E	$\Delta d$
<b>Benzeno-P</b>			
GGA <sup>a</sup>		0	
GGA <sup>c</sup>	4.9	6	
GGA+vdW <sup>c</sup>	3.74	199	
LC+DFT+ALL <sup>d</sup>	3.9	92	
vdW-SE <sup>a</sup>	4.13	84.1	
<b>Benzeno-T</b>			
GGA <sup>a</sup>	5.32	36.5	~ 7
GGA <sup>c</sup>	5.39	47	~ 8
GGA+vdW <sup>c</sup>	4.82	277	~ 3
LC+DFT+ALL <sup>d</sup>	5.0	143	0.8
vdW-SE <sup>a</sup>	5.10	134	~ 2.4
Experimental	4.96 <sup>b</sup>		

<sup>a</sup>Este trabalho, <sup>b</sup>Arunan e Gutowsky (1993).

<sup>c</sup>Ortmann *et al.* (2006), <sup>d</sup>Sato *et al.* (2005).



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlações Não Locais no DFT

- Correlações Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações

# Correlações Não Locais no DFT: Procedimento

<sup>4</sup> Dada a energia total no DFT,

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (18)$$

Separase  $E_{xc}[n]$  em:

$$E_{xc}[n] = E_x^{GGA}[n] + E_c^{Novo}[n] \quad (19)$$

Um escolha adequada para o potencial de troca no GGA

Uma construção correta do funcional de correlação que inclua as interações de vdW

<sup>4</sup>Dion et al. PRL, 92, 246401, 2004. Teses: Rydberg, Nonlocal Correlations in Density Functional Theory  
Max Dion, Van der Waals Forces in Density Functional Theory

# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlações Não Locais no DFT

- Correlações Não Locais no DFT: Procedimento
- **Aproximações**
- Aplicações

# Esquema para Aproximação da Energia de troca usando GGA

- Muitos esquemas GGA fornecem “ligações de vdW” devido somente a interação de troca;

# Esquema para Aproximação da Energia de troca usando GGA

- Muitos esquemas GGA fornecem “ligações de vdW” devido somente a interação de troca;
- Cálculos de troca exatos mostram que esse comportamento é incorreto;



# Esquema para Aproximação da Energia de troca usando GGA

- Um estudo sistemático de funcionais GGA foi conduzido pelos idealizadores do funcional vdW-DF, que optaram pelo funcional de Zhang e Yang denominado revPBE.

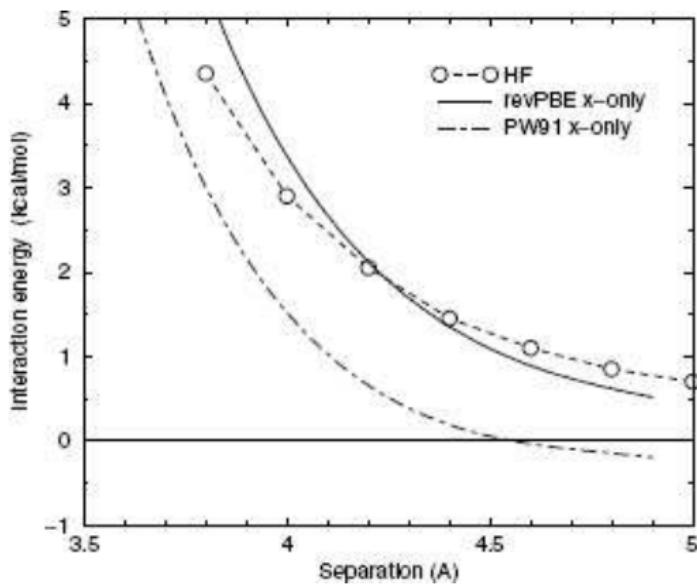


Figura: Energia de troca para duas moléculas de benzeno na configuração paralela.

Figura do artigo:Dion *et al.* *PRL*, 92, 246401, 2004.



# Esquema para Aproximação da Energia de Correlação

vdW-DF: M. Dion, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 246491 (2004)

$$E_c[n] = E_c^0[n] + E_c^{nl}[n] \quad (20)$$

Energia de correlação total.



# Esquema para Aproximação da Energia de Correlação

vdW-DF: M. Dion, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 246491 (2004)

$$E_c[n] = E_c^0[n] + E_c^{nl}[n] \quad (20)$$

Energia de correlação total.

Energia de correlação de curto alcance:  
calculada na aproximação de densidade  
local (LDA).



# Esquema para Aproximação da Energia de Correlação

vdW-DF: M. Dion, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 246491 (2004)

$$E_c[n] = E_c^0[n] + E_c^{nl}[n] \quad (20)$$

Energia de correlação total.

Energia de correlação de curto alcance:  
calculada na aproximação de densidade  
local (LDA).

Energia de correlação de longo alcance.  
Contém a forma assintótica de vdW:  
calculado com o modelo da função  
dielétrica.



# Esquema para Aproximação da Energia de Correlação

vdW-DF: M. Dion, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 246491 (2004)

- Utiliza a fórmula de conexão adiabática para escrever  $E_{xc}$ :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} n(\mathbf{r}_1) \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (20)$$

sendo  $\bar{n}_{xc}$  o buraco de troca e correlação relacionado com a função de correlação de par;

- Com Teorema de Flutuação-Dissipação, o qual relaciona  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  com a densidade de par  $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , escreve-se  $E_{xc}$  em termos da função resposta da densidade e da função dielétrica. Assim, realizando algumas aproximações é possível mostrar que:

$$E_c^{nl} = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr \left[ \ln \left( 1 - \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) - \frac{\tilde{\chi}}{\epsilon} V \right) \right]. \quad (21)$$

- O que com uma expansão até segunda ordem em função de  $S = 1 - \epsilon^{-1}$  dá:

$$E_c^{nl} \approx \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} Tr \left[ S^2 - \left( \frac{\nabla S \cdot \nabla V}{4\pi} \right)^2 \right]. \quad (22)$$

- Modelo para função dielétrica: não local e satisfazendo limites conhecidos, regras de soma e invariâncias;



# Forma do funcional de correlação não local para qualquer geometria

O kernel  $\Phi$  tem uma forma precisa e universal, pode ser escrito em termos de dois parâmetros:

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) \Phi[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (23)$$

$$D = \frac{q_0(\mathbf{r}) + q_0(\mathbf{r}')}{2} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (24)$$

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{q_0(\mathbf{r}) - q_0(\mathbf{r}')}{q_0(\mathbf{r}) + q_0(\mathbf{r}')}. \quad (25)$$

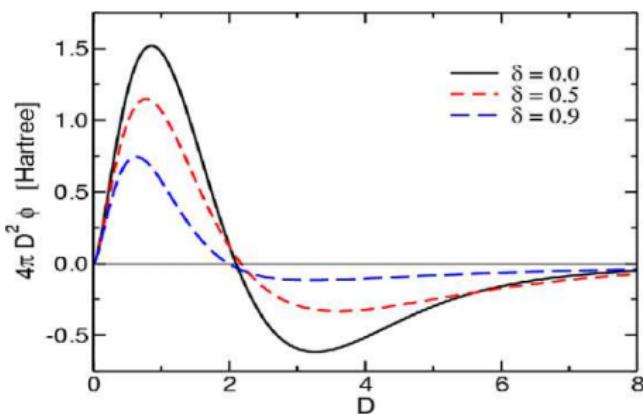


Figura: O kernel  $\phi$  como função de  $D$  para alguns valores de  $\delta$ .

- $n = \text{constante} \Rightarrow \delta = 0 \Rightarrow \int 4\pi D^2 \Phi(D) dD = 0 \Rightarrow E_c^{nl} = 0$
- $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty \Rightarrow D \rightarrow \infty \Rightarrow \Phi \rightarrow -\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6}$
- Figura do artigo: Langreth *et al.*, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 084203(2009).
- Implementação SIESTA: Guillermo Roman-Perez e Jose M. Soler, <http://arxiv.org/abs/0812.0244>.



# Sumário

## 1 Introdução

- Nanoestruturas de Carbono
- Os Métodos Teóricos: DFT e suas limitações
- O que são as interações de van der Waals?

## 2 DFT com Correções Semi-empíricas das Interações de vdW

- Descrição semi-empírica das interações de vdW no DFT
- Resultados e Discussões
- Aplicações

## 3 Correlações Não Locais no DFT

- Correlações Não Locais no DFT: Procedimento
- Aproximações
- Aplicações



# Sistemas Estudados com vdW-DF

- Interações entre nanotubos e moléculas de benzeno;
- Interações entre nanotubos e moléculas de  $O_2$ ;
- Adsorção de uma molécula biológica, a adenina, no grafeno;
- Interações entre nanotubos e silanos;



# Nanotubos e benzeno

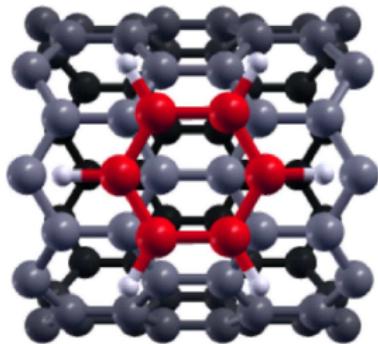


Figura: bridge

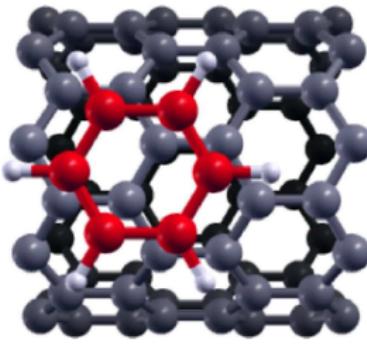


Figura: bridge-bis

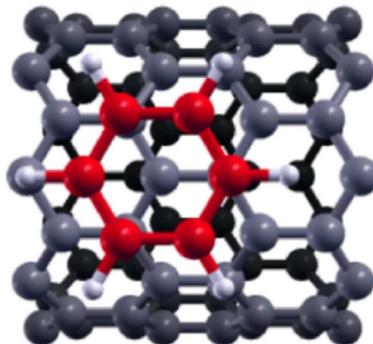


Figura: stack

Diferentes configurações consideradas para a adsorção de uma molécula de benzeno no nanotubo de carbono zigzag (9, 0).

Os átomos de carbono no benzeno são colocados em vermelhos para facilitar a visualização. Em branco estão os átomos de hidrogênio e os átomos de carbono no nanotubo estão em cinza.

# Energia de Interação: LDA, GGA e vdW-DF

LDA

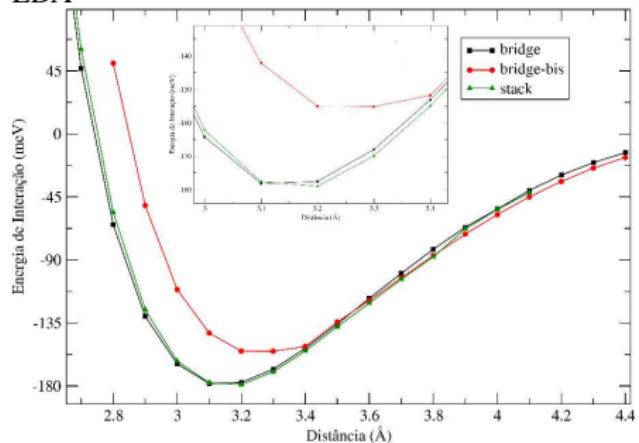


Figura: Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional LDA. As três configurações são plotadas para comparação.

GGA

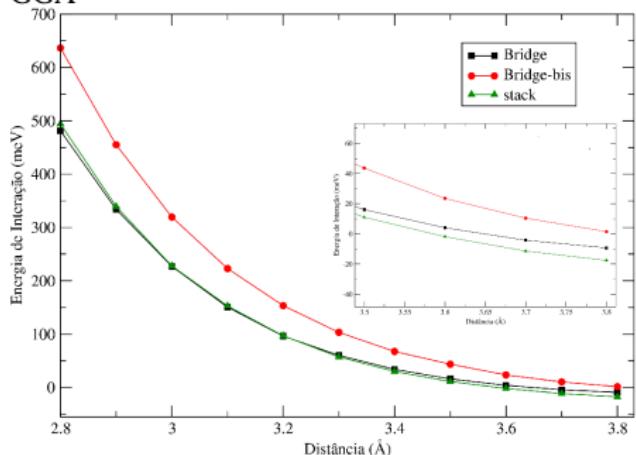
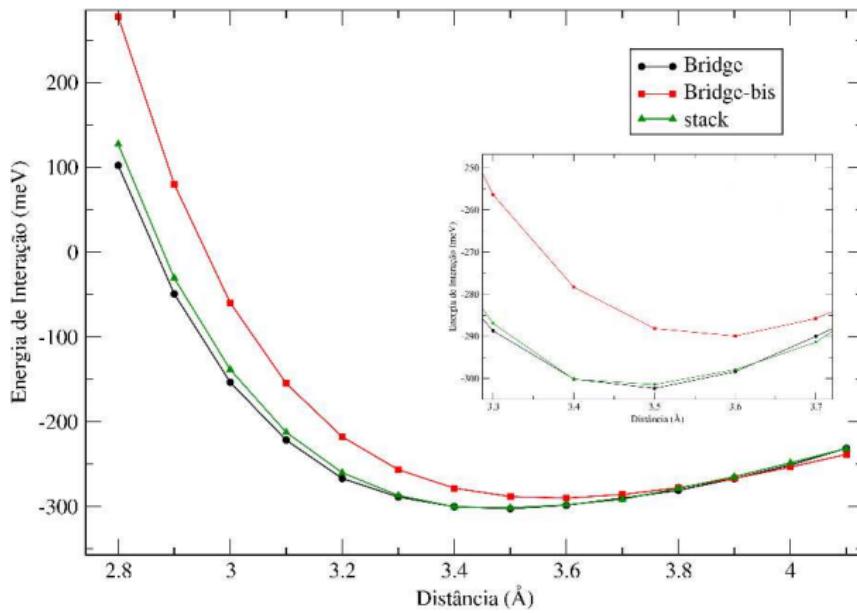


Figura: Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional GGA. As três configurações são plotadas para comparação.

# Energia de Interação: LDA, GGA e vdW-DF

vdW-DF



**Figura:** Energia de interação calculada entre a molécula de benzeno e o nanotubo zigzag (9,0) para o funcional vdW-DF. As três configurações são plotadas para comparação.



# Energia de Interação: LDA, GGA e vdW-DF

**Tabela:** Energia de ligação ( $E_b$ ) em meV e a respectiva distância  $d_{min}$  em Å para os diversos funcionais e configurações para adsorção de benzeno no nanotubo zigzag (9,0).

	vdW-DF		GGA		LDA		LDA <sup>a</sup>	
	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$
Bridge	3.52	306	4.04	13	3.15	181	3.20	196
Bridge-bis	3.58	290	4.11	9	3.26	157	3.27	182
Stack	3.50	302			3.16	179	3.21	191

<sup>a</sup> F. Tournus and J.-C. Charlier, PRB, 71, 165421, (2005).

- Diferenças entre referência e nossos cálculos LDA: erro max. distâncias 1.6%, energia bridge-bis 14%, outras 7.5%. Configuração mais estável: bridge.
- vdW-DF - configuração mais estável: bridge. Energia de ligação e distâncias maiores que LDA.
- GGA - configuração mais estável: stack. Energias de ligação muito baixas.



# Nanotubos e $O_2$

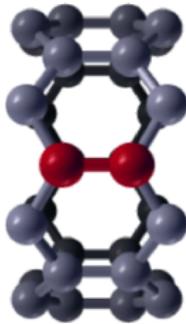


Figura: Sítio A



Figura: Sítio H

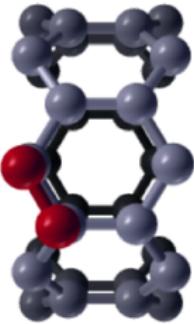


Figura: Sítio Z

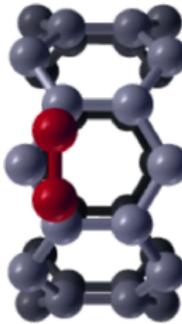


Figura: Sítio T

Diferentes sítios de adsorção consideradas para a adsorção do  $O_2$  no nanotubo de carbono zigzag (8,0).

# Energia de Interação

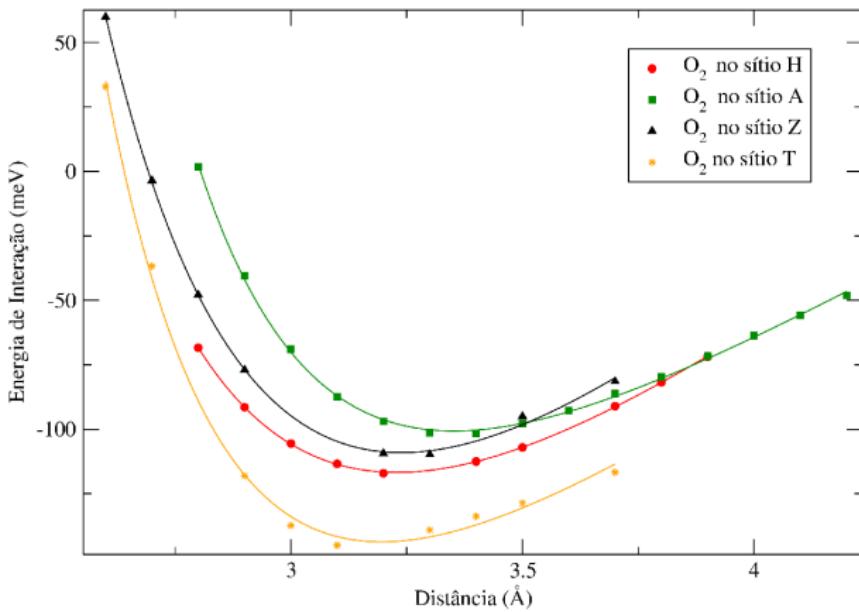


Figura: Curva de energia de interação para adsorção da molécula de  $O_2$  no nanotubo de carbono zigzag (8,0) como função da distância, para o funcional vdW-DF e os vários sítios.



# Energia de Interação

**Tabela:** Energia de ligação  $E_b$  de uma molécula de  $O_2$  em meV calculada para os diferentes sítios do nanotubo (8, 0) e a distância obtida para essa energia  $d_{min}$  em Å. Os resultados da referência<sup>b</sup> foram obtidos utilizando duas células unitárias do nanotubo.

	<i>A</i>		<i>H</i>		<i>Z</i>		<i>T</i>	
	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$
vdW-DF	3.35	101	3.23	117	3.24	109	3.20	144
LDA <sup>a</sup>	2.70	250						
GGA + vdW <sup>b</sup>	2.90	120	2.89	159	2.70	158	3.17	191

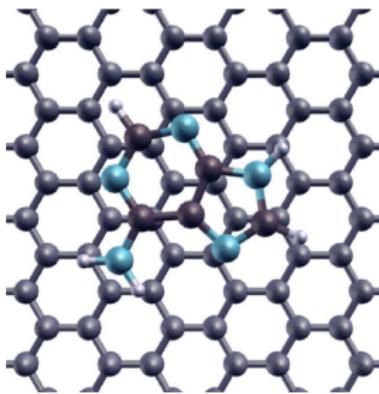
<sup>a</sup> Seung-Hoon Jhi, Steven G. Louie, and Marvin L., PRL, 85, 1710 (2000).

<sup>b</sup> S. Dag, O. Gülsen, T. Yıldırım, and S. Ciraci, PRB, 67, 165424, (2003).

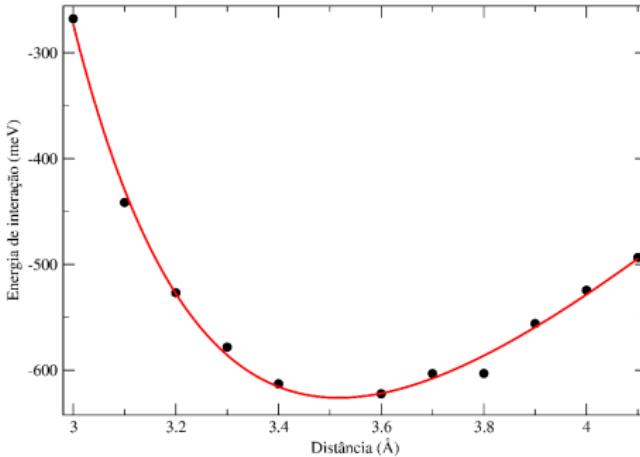
- Configuração *T* mais estável;
- Uma comparação direta da configuração *A* com a referência<sup>a</sup> mostra que esta superestima a energia de ligação e subestima a distância.



# Grafeno e Adenina

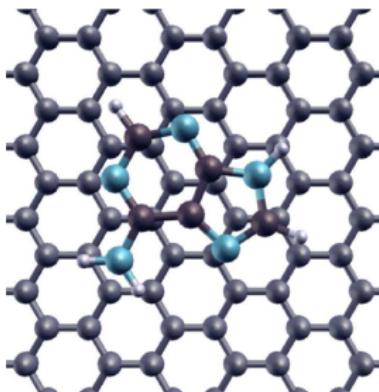


**Figura:** Adenina adsorvida numa folha de grafeno. O átomo de nitrogênio está em azul, hidrogênio em branco. Na adenina, os átomos de carbono estão mais escuros que no grafeno pra facilitar a identificação.



**Figura:** Energia de interação entre o grafeno e a adenina.

# Grafeno e Adenina



**Figura:** Adenina adsorvida numa folha de grafeno. O átomo de nitrogênio está em azul, hidrogênio em branco. Na adenina, os átomos de carbono estão mais escuros que no grafeno pra facilitar a identificação.

- GGA não descreve o sistema;
- LDA subestima energia;
- vdW-DF resultados próximos dos experimentais.
- Cálculos de acordo com a referência<sup>c</sup>.

Métodos	$d_{min}$	$E_b$
vdW-DF <sup>a</sup>	3.52	0.63
GGA <sup>b</sup>	4.0	0.07
GGA+vdW <sup>b</sup>	3.4	1.09
LDA <sup>b</sup>	3.1	0.46
vdW-DF <sup>c</sup>	3.5	0.7
Experimental <sup>d</sup>	3	

<sup>a</sup>Este trabalho

<sup>b</sup> Ortmann *et al.* PRL, 95, 186101(2005).

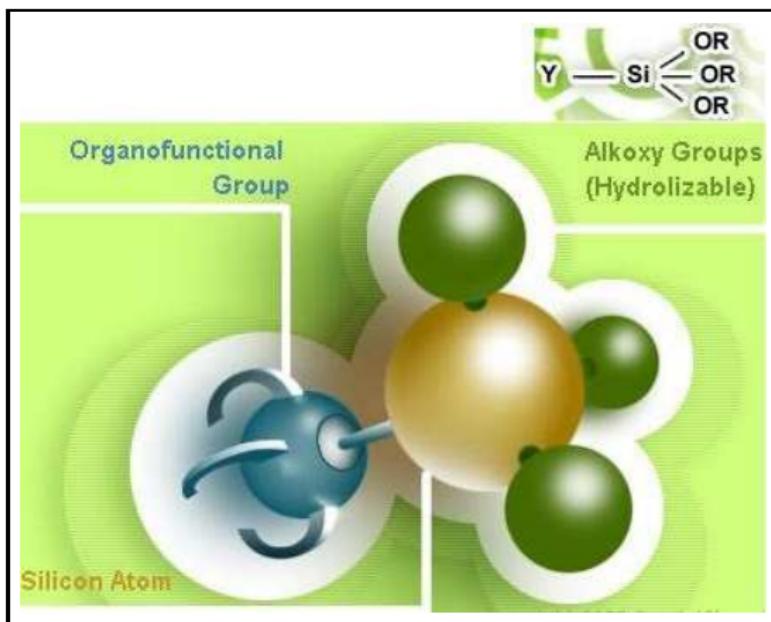
<sup>c</sup> Langreth *et al.*, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 084203(2009)

<sup>d</sup> N. J. Tao and Z. Shi, The Journal of Phys. Chem., 98, 1464(1994)

**Figura:** Energia de ligação  $E_b$  em eV e a distância  $d_{min}$  em Å.

# Nanotubos interagindo com Silanos

## Os Silanos



**Figura:** Silano composto pelo átomo de silício, e os grupos organofuncional e alkoxi



# Nanotubos interagindo com Silanos

## Os Silanos

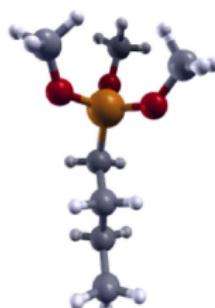
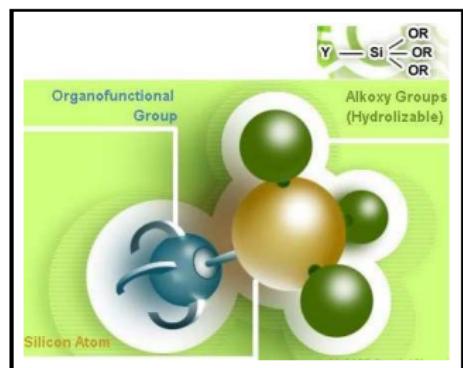


Figura: Silano  $SiCH_3$

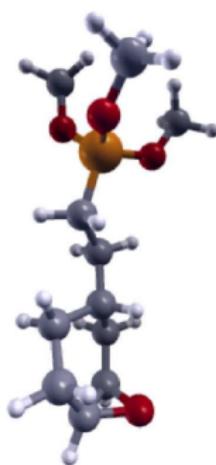


Figura: Silano ethyl

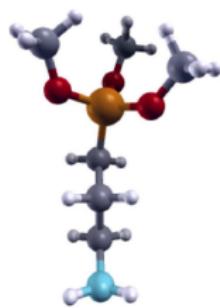


Figura: Silano amino

Figura: Silano composto pelo átomo de silício, e os grupos organofuncional e alkoxi

# Nanotubos e Silanos

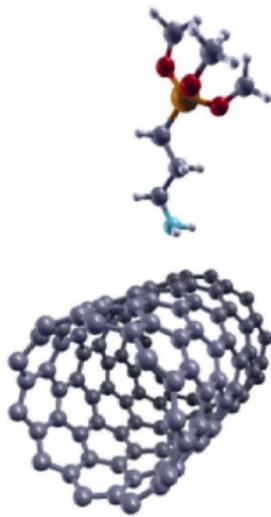


Figura: Silano amino com o nanotubo (10, 0)

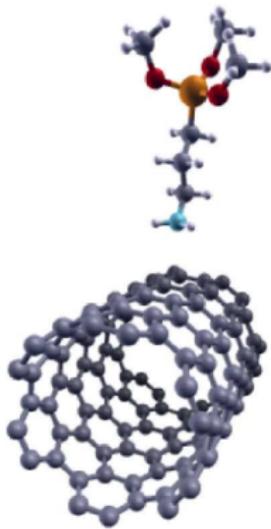


Figura: Silano amino com o nanotubo (6,6)

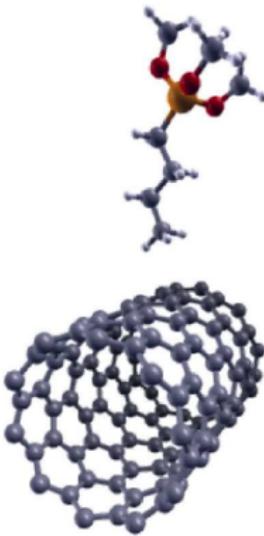


Figura: Silano  $SiCH_3$  com o tubo (10,0)

# Nanotubos e Silanos

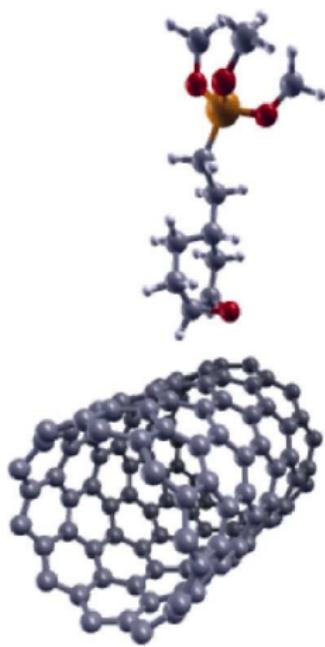


Figura: Silano ethyl com o tubo  
(10,0)

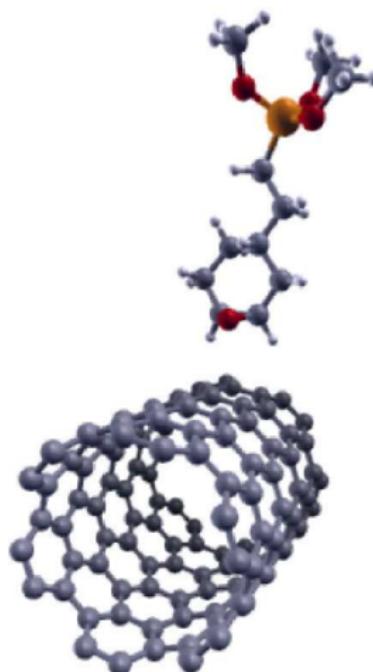
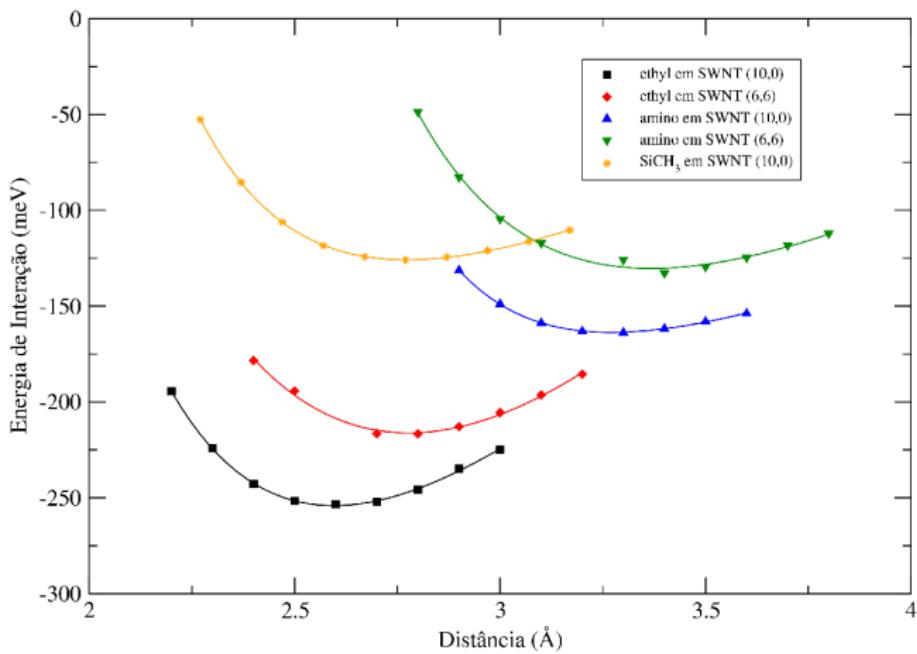


Figura: Silano ethyl com o tubo  
(6,6)

# Energia de Interação



**Figura:** Energia de interação calculada entre os silanos:  $SiCH_3$ , amino e ethyl, e os nanotubos zigzag (10, 0) e armchair (6, 6).



# Energia de Interação

**Tabela:** Energia de ligação  $E_b$  em meV e a distância de equilíbrio  $d_{min}$  em Å .

	vdW-DF		GGA	
	$d_{min}$	$E_b$	$d_{min}$	$E_b$
CNT (10,0)				
amino	3.27	164	3.63	14
<i>SiCH</i> <sub>3</sub>	2.77	126	3.19	17
ethyl	2.60	254	2.95	13
CNT (6,6)				
amino	3.37	130		
ethyl	2.78	216		

- GGA novamente não descreve o sistema;
- vdW-DF: Silanos amino e ethyl quiralmente seletivos;
- Adsorção maior nos nanotubos semicondutores para o silano amino está de acordo com os resultados experimentais: Melburne *et al.*, Science, 321, 101(2008).
- Silano *SiCH*<sub>3</sub> apresenta menor ligação entre os silanos estudados;
- Silano ethyl apresenta maior ligação entre os silanos estudados;

# Trabalhos em Andamento e Perspectivas

Passamos agora a discutir alguns temas que estamos investigando com as metodologias abordadas nesta dissertação, e cujos desenvolvimentos os colocamos como perspectivas para trabalhos futuros.

- Interação não covalente entre nanoestruturas e moléculas;



# Trabalhos em Andamento e Perspectivas

Passamos agora a discutir alguns temas que estamos investigando com as metodologias abordadas nesta dissertação, e cujos desenvolvimentos os colocamos como perspectivas para trabalhos futuros.

- Interação não covalente entre nanoestruturas e moléculas;
- Nanoestruturas interagem entre si por meio de forças de van der Waals;



# Trabalhos em Andamento e Perspectivas

- Junção de nanotubos cruzados depositados sobre um substrato,

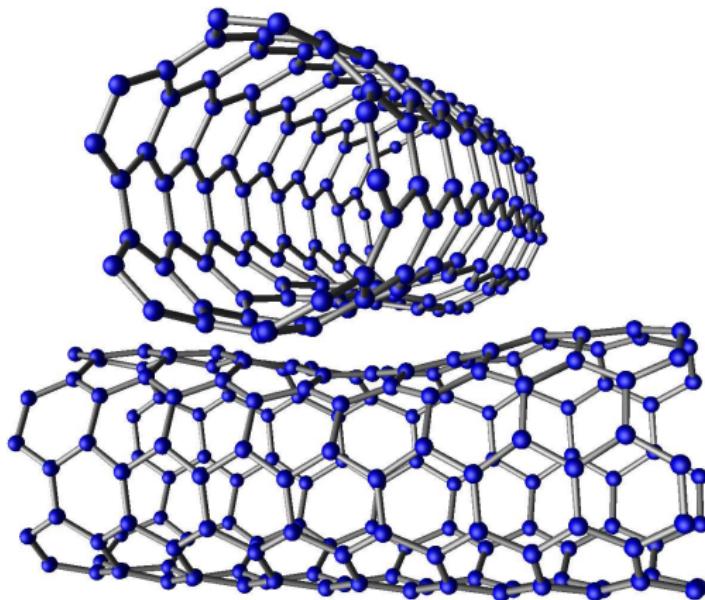


Figura: Relaxação estrutural de nanotubos cruzados. Young-Gui Yoon *et al.*, PRL, 86, 688(2001).



# Trabalhos em Andamento e Perspectivas

- Interação não covalente entre nanoestruturas e moléculas;
- Nanoestruturas interagem entre si por meio de forças de van der Waals;
- Junção de nanotubos cruzados depositados sobre um substrato,
- Podemos imaginar outros sistemas similares e potencialmente interessantes;



# Trabalhos em Andamento e Perspectivas

- Dupla camada de grafeno depositada sobre uma rede de nanotubos de carbono;



**Figura:** Dupla camada de grafeno depositada sobre uma rede de nanotubos de carbono.

- Nossa idéia é verificar a possível modulação da estrutura eletrônica da dupla camada que poderia ser induzida por efeitos de deformação e pela interação de van der Waals diferenciada entre cada camada e o nanotubo;



# Trabalhos em Andamento e Perspectivas

- Sistemas análogos;



Figura: Uma camada de grafeno depositado sobre o nanotubo de carbono

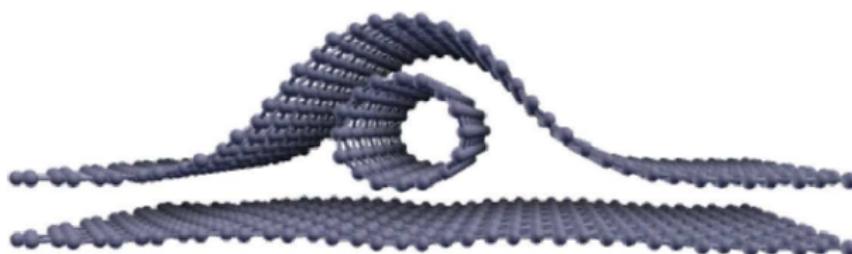


Figura: Um nanotubo sobre o grafeno e uma segunda camada de grafeno depositada sobre o nanotubo.



# Trabalhos em Andamento e Perspectivas

- Sistemas análogos;



Figura: Uma camada de grafeno depositado sobre o nanotubo de carbono

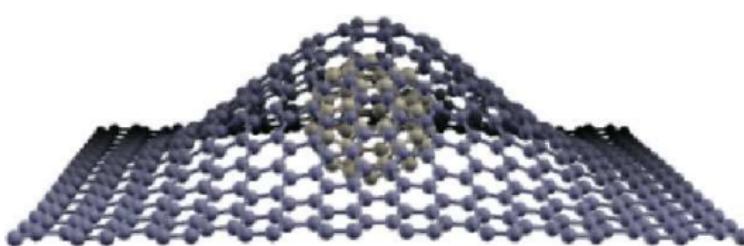


Figura: Grafeno depositado sobre uma molécula de  $C_{60}$



# Resultados Preliminares



Figura: Supercélula relaxada para a camada de grafeno depositada no nanotubo de carbono. Os átomos destacados em vermelho são mantidos fixos nos cálculos.

- Empregamos o funcional vdW-DF;

# Resultados Preliminares



Figura: Supercélula relaxada para a camada de grafeno depositada no nanotubo de carbono. Os átomos destacados em vermelho são mantidos fixos nos cálculos.

- Empregamos o funcional vdW-DF;
- A relação estrutural levou a uma distância mínima entre os átomos do grafeno e do nanotubo de 3.08 Å;



# Resultados Preliminares

- A estrutura de bandas permite o reconhecimento das contribuições individuais do grafeno e do nanotubo;

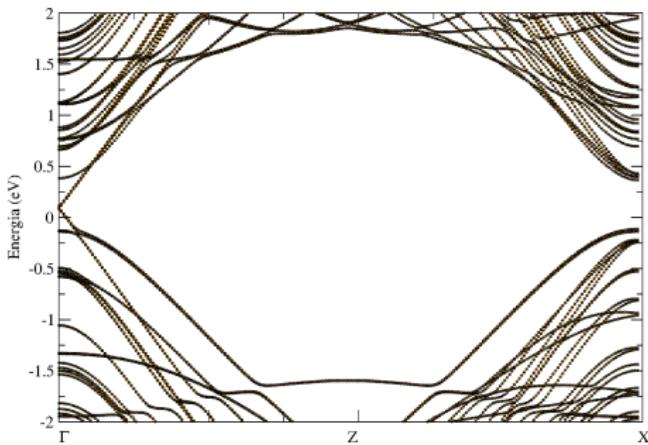


Figura: Estrutura de bandas do sistema grafeno-tubo

- Deslocamento em relação ao nível de fermi reflete uma pequena transferência de carga (0.046 elétron) entre as estruturas e uma consequente variação nas bandas
- Esse resultado é animador para a idéia de modulação da estrutura eletrônica da dupla camada quando esta é depositada sobre o nanotubo.



# Agradecimentos

- Ao Mário;
- Ao departamento de Física da UFMG e a pós graduação;
- Parte desse trabalho foi feita utilizando uma implementação recente do SIESTA do **Jose M. Soler** e o **Guilhermo Roman-Perez**. Isso não seria possível sem o contato da **Simone**. Agradeço aos três pela oportunidade.
- Ao grupo de Estrutura Eletrônica;
- Todos os presentes;
- CAPES;

