



**Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015**

I Seminário de Projetos Integrados  
I Jornada de Extensão  
I Seminário de Iniciação Científica  
I Encontro de Pós-Graduação

## **INTRODUÇÃO DOS MÉTODOS COMPUTACIONAIS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS PARA O ESTUDO TEÓRICO DE MATERIAIS**

Fábio Rogério S. Nascimento<sup>1</sup> - Unifesspa  
Jeânderson de Melo Dantas<sup>2</sup> – Unifesspa

Agência Financiadora: FAPESPA

**Eixo temático:** Simulações computacionais de materiais

### **1 INTRODUÇÃO**

O método numérico e computacionais de primeiros princípios tem por objetivo fazer simulações de matérias e analisar as propriedades calculadas. Essas simulações são feitas através de códigos computacionais e baseiam-se na teoria Quântica [1, 5] e na Física do Estado Sólido [7], resolvendo a equação de Schrödinger e a função de onda. Na década de 60, uma nova forma de resolver a função de onda surgiu, criada por Kohn, a teoria do funcional de estados (DFT) [3, 4], que vinha substituir a ideia de função de onda por densidade eletrônica.

Com a compreensão dessa teoria, prossegue-se para o a utilização de um dos códigos existentes. O código utilizado para esse trabalho foi o WIEN2k [2] que utiliza um método conhecido por LAPW [4] (Linear Augmented Plane Wave). O WIEN2k é um programa que necessita de um sistema operacional Linux para ser rodado, então é de fundamental importância obter conhecimentos sobre esse sistema, aprendendo como instalar e desinstalá-lo, suas linhas de comandos e os comandos principais.

Para poder começar com os cálculos das propriedades dos materiais, é necessário dar entrada no arquivo principal, no qual irá conter dados sobre a rede cristalina, parâmetros de rede, posições dos átomos etc. Após essa entrada, dá-se início ao ciclo auto consistente (SCF) e por fim salvamos os dados obtidos. Somente com a obtenção desses dados é possível continuar ao cálculo das propriedades eletrônicas do material escolhido.

Esse código possui várias propriedades possíveis de serem calculadas, uma delas é o DOS (Densidade dos Estados Ocupados), que foi realizada durante o período de pesquisa. Esse cálculo permite fazer a análise dos estados ocupados (banda de valência) e os estados desocupados (banda de condução). Ao final do cálculo, é gerado um arquivo gráfico que mostra esses estados em função da energia em elétrons-volts (eV). A divisão entre esses estados é feita no ponto  $x = 0$ , conhecida como Energia de Fermi, e é possível determinar se esse material é um condutor, semicondutor ou um isolante. Se entre a banda de valência e a banda de condução não existir, considera-se que o material é um condutor, pois o elétron não possui dificuldades para transitar de um estado para outro, ou seja, não necessita de uma expressiva quantidade de energia proveniente de um campo externo. O material considerado semicondutor possui uma lacuna não expressiva, sendo assim necessita de um pouco de energia para poder sair de um estado para o outro. Já o isolante tem por característica possuir uma grande lacuna entre essas bandas, sendo assim, necessitam de uma expressiva quantidade de energia para se deslocarem.

O objetivo inicial era estudar a teoria envolvida na utilização do código WIEN2k, em seguida aprender os comandos do sistema Linux, aprendendo a instalar e desinstalá-lo, suas linhas de comandos. Prosseguindo, aprender a iniciar o código e dar entrada no arquivo principal e rodar o ciclo auto consistente,

<sup>1</sup> Graduando do Curso de Engenharia Civil (FAGEO/IGE/Unifesspa). Bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica. E-mail: fabio03rogerio@gmail.com

<sup>2</sup> Doutor em Física da Matéria Condensada pela UFS. Professor Titular Adjunto da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (FACEEL/IGE/Unifesspa). Coordenador do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIPIC. E-mail: jeandersond@yahoo.com.br

Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados  
I Jornada de Extensão  
I Seminário de Iniciação Científica  
I Encontro de Pós-Graduação

utilizando o guia do programa [2] como auxílio, e calcular a propriedade DOS, para esses cálculos utilizou-se um simples material de TiC.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Para realização desse trabalho, foi necessário a utilização de um computador com o sistema operacional Linux, alguns livros, artigos científicos, dissertações para estudo da parte teórica, e o código WIEN2k com o método LAPW.

### 2.2 PROBLEMA QUÂNTICO DE MUITOS CORPOS

Um átomo é constituído, basicamente, de prótons – partículas que possuem cargas positivas e encontram-se no núcleo atômico – e os elétrons – partículas de cargas negativas e encontram-se na região conhecida como eletrosfera.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.1)$$

A equação 1.1 é o Hamiltoniano no limite não relativístico que descreve o sistema de relação de muitos corpos, ou seja. Fazendo-se uma análise dessa equação, o primeiro termo descreve a relação da energia cinética gerada pelo núcleo, o segundo termo descreve a energia cinética gerada pelos elétrons, e os termos restantes descrevem a interação coulombiana núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

É impossível obter-se um resultado exato como solução dessa equação devido a uma série de fatores, como por exemplo o acoplamento do movimento eletrônico ao movimento nuclear e a relação de repulsão elétron-elétron. Com isso, são necessárias algumas aproximações, como a aproximação Born-Oppenheimer que considera o núcleo como um ponto fixo e apenas os elétrons possuem movimento.

Após essa aproximação, o Hamiltoniano é reescrito da seguinte forma:

$$H^{nr} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.2)$$

Fazendo uma análise depois de realizar essa aproximação, tem-se que os termos que a compõe são a energia cinética do gás eletrônico, o potencial de interação elétron-elétron e do elétron no potencial externo do núcleo. Os dois termos iniciais são termos que não dependo do átomo estudado e os dois últimos são conhecidos como potencial externo ( $V_{ef}$ )

Esse sistema continua sem solução, então é necessário transforma-lo de um sistema de n elétrons interagentes para não interagentes, logo:

$$\hat{H}^{nr} \rightarrow \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_i V^{eff}(r_i)$$

$$\hat{H} = \sum_i \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + V^{eff}(r_i) \right\} = \sum_i \hat{h}(i) \quad (1.2)$$

Ao final dessas aproximações, o sistema passar a ser solucionável.

### 2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)



Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados  
I Jornada de Extensão  
I Seminário de Iniciação Científica  
I Encontro de Pós-Graduação

Essa teoria foi criada na década de 60 por Walter Kohn e deu uma reformulada na mecânica quântica, trocando a sua base que é fundamentada em funções de ondas por um conceito de densidade eletrônica. Essa densidade  $\rho(\vec{r})$  é definida pela probabilidade de encontrar-se um elétron em um ponto de coordenada  $\vec{r}$ .

Entretanto a aplicação para um sistema real dessa densidade eletrônica, na prática, ainda era indeterminável. Contudo, esse problema foi resolvido com Kohn e Sham, encontrando uma forma de aliar uma extrema simplicidade a uma precisão notável.

A DFT tornou-se o método mais bem-sucedido para cálculos de densidade eletrônicas, principalmente com o desenvolvimento dos computadores, fazendo com que as equações da teoria fossem resolvidas mais facilmente e para sistemas mais complexos.

## 2.4 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

A DFT baseia-se nos teoremas criados por Walter Kohn e Pierre Hohenberg [6].

**Primeiro teorema:** “*existe uma correspondência de um para um entre a densidade funcional dos estados  $\rho(r)$  do sistema de muitos elétrons (átomos, moléculas e sólidos) e a potencial externo  $V_{\text{ext}}$ . Uma consequência imediata o valor esperado do estado fundamental de qualquer  $\hat{O}$  é um único funcional de exata densidade de elétron do estado fundamental*”:

$$\Psi|\hat{O}|\Psi \geq O[\rho](1.3)$$

**Segundo teorema:** “*para  $\hat{O}$  sendo o hamiltoniano  $H$ , a energia total do funcional do estado fundamental  $H[\rho] \equiv E_{V_{\text{ext}}}[\rho]$  é representado da seguinte forma*”:

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = \langle \Psi|\hat{T} + \hat{V}|\Psi \rangle + \langle \Psi|\hat{V}_{\text{ext}}|\Psi \rangle(1.4)$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi|\hat{T} + \hat{V}|\Psi \rangle(1.5)$$

Onde  $T$  é a energia cinética dos elétrons,  $V$  é a energia potencial de interação dos elétrons e  $V_{\text{ext}}$  é o potencial externo em relação ao sistema eletrônico.  $F_{HK}[\rho]$  é o funcional de densidade Hohenberg-Kohn e é universal para qualquer sistema de muitos elétrons.  $E_{V_{\text{ext}}}[\rho]$  alcança seu valor mínimo para a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental correspondente ao  $V_{\text{ext}}$ .

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com intuito inicial de conhecer o código WIEN2k, escolheu-se um simples material indicado pelo guia do WIEN2k [4], o TiC. Deu-se entrada no arquivo principal, onde foi adicionado os seguintes dados:

Título	TiC	
Rede Cristalina	F (cubo de face centrada)	
Parâmetros de rede	a, b, c	4,328 Å
	$\alpha, \beta, \gamma$	90°
Posição do átomo	Ti	(0, 0, 0)
	C	(0,5, 0,5, 0,5)



Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados  
I Jornada de Extensão  
I Seminário de Iniciação Científica  
I Encontro de Pós-Graduação

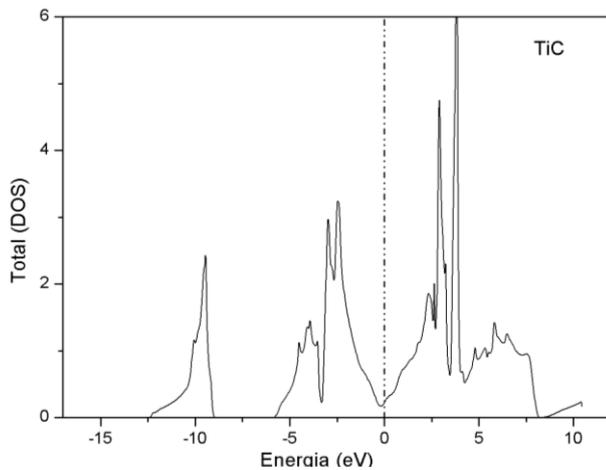


Figura 1 - Densidades dos Estados Totais

Finalizado o arquivo de entrada, iniciou-se o cálculo de SCF. O critério de convergência de carga foi de 0,0001, indicado pelo guia. Finalizado a convergência do cálculo, salvou-se os dados obtidos e prosseguiu-se com o cálculo das propriedades.

A figura 1 mostra os resultados obtidos para o DOS total do TiC, e nota-se que entre a banda de valência (lado esquerdo da linha de Fermi) e a banda de condução (lado direito da linha de Fermi), não existe nenhuma lacuna, sendo assim, os elétrons presente na banda de valência possuem uma grande facilidade para transferissem para a banda de condução, sem que seja necessária um grande fornecimento de energia proveniente de um campo externo. Esses elétrons ao passarem para a banda de condução possuem uma grande liberdade para se

locomoverem pelo material, ocasionando assim uma condução de eletricidade, logo pode-se afirmar que o material TiC é considerado um condutor.

Pode-se notar, também, que na banda de valência existe uma divisão, uma que se encontra no intervalo de -12,5 a -7,5 eV e outra no intervalo de -6,0 a 0,0 eV. Para tentar explicar um pouco sobre esse fato, é necessário fazer uma análise do DOS para cada átomo. Os resultados dos DOS parciais estão representados na figura 2 e figura 3.

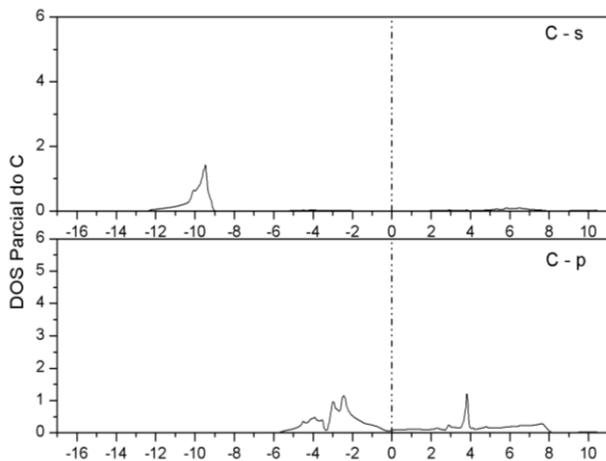


Figura 3 - Densidade parcial do C

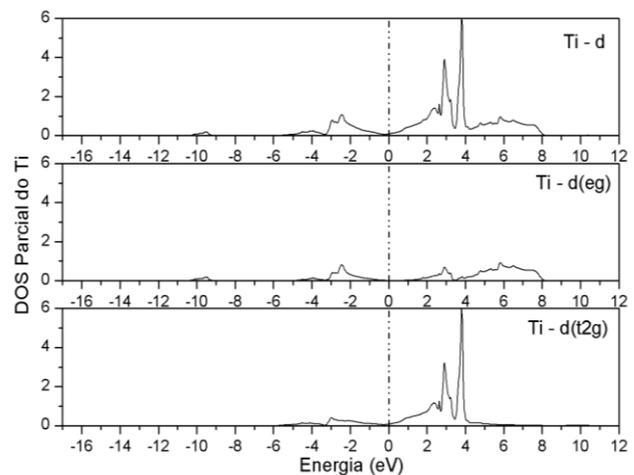


Figura 2 - Densidade parcial do Ti

Nota-se que no intervalo de -12,5 a -7,5 eV, existe uma predominância de C nos estados s, já no outro intervalo, existe uma hibridização de C no estado p com os átomos de Ti, não podendo determinar qual é o predominante nessa região. Já na banda de condução, percebe-se que existe uma predominância de átomos de Ti no estado d, onde na parte inicial (0 a 4 eV) a predominância é a do sub estado d(t<sub>2g</sub>) e na parte final (4 a 8 eV) o predomínio passa a ser do sub estado d(eg). No caso do carbono, o predomínio na banda de condução fica para o estado p.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo da parte teórica é de fundamental importância para se explicar alguns fatos que ocorrem na parte experimental. A exemplo do TiC, pode-se afirmar que ele é um bom condutor apenas fazendo uma



**Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015**

I Seminário de Projetos Integrados  
I Jornada de Extensão  
I Seminário de Iniciação Científica  
I Encontro de Pós-Graduação

análise gráfica, sendo esse resultado tão eficiente quanto um obtido experimentalmente, entretanto de uma forma mais rápida. Contudo, tanto a parte teórica quanto a parte experimental devem estar lado a lado, pois a única maneira de provar se uma teoria está correta, é fazendo experimento e o contrário também é válido.

Com mais tempo de trabalho, tem-se por objetivos estudar materiais que já foram estudados, com o intuito de ter uma maior habilidade com o código WIEN2k e se possível também, começar a estudar materiais que ainda não foram estudados e fazer publicações a respeito deles.

## REFERÊNCIAS

- [1] ALCÁCER, L. **Introdução a Química Quântica Computacional**. Coleção Ensino da ciência e da tecnologia. Editora: IST Press. Instituto Superior Técnico. Lisboa, Portugal. Janeiro, 2007.
- [2] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G. K. H. et. al. **An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**, Institut Für Physikalische und Theoretische Chemie, Wien, Austria. (2001). Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reguser/texbooks>>. Acessado em: 28 de jul de 2015.
- [3] BOTTI, S.; MARQUES, M. A. L. **O Que é e Para Que Serve a Teoria do Funcional da Densidade?**. Gazeta de Física. Portugal. Disponível em: <[nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29\\_4/vol29\\_4\\_Art02.pdf](http://nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29_4/vol29_4_Art02.pdf)>. Acessado em: 28 de jul de 2015.
- [4] COTTENIER, S. **Density Funtional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. Agosto, 2004. Disponível em: <[www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/DFT\\_and\\_LAPW-2\\_cottenier.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf)>. Acessado em: 28 de jul de 2015.
- [5] GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica**. 1 ed. Editora Afiliada, Pearson College Div, 1994.
- [6] HOHENBERG, P.; KOHN, W., *Phys. Rev.*, 136, B864-B871 (1964).
- [7] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**, 8ª. Ed. 2006.