



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA E MATEMÁTICA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

RENNAN SILVA DANTAS

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DO
PENTACENO TRICLÍNICO ATRAVÉS DE CÁLCULOS DFT

CUITÉ – PARAÍBA

2018

RENNAN SILVA DANTAS

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DO PENTACENO
TRICLÍNICO ATRAVÉS DE CÁLCULOS DFT

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Física da Unidade Acadêmica de Física e Matemática do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial à obtenção do grau de licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto

CUITÉ – PARAÍBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Rosana Amâncio Pereira – CRB 15 – 791

D192p Dantas, Rennan Silva Dantas.

Propriedades vibracionais e termodinâmicas do pentaceno triclínico através de cálculos DFT. / Rennan Silva Dantas. – Cuité: CES, 2018.

59 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Física) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2018.

Orientador: Dr. José de Miranda Henriques Neto.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Pentaceno. 3. Propriedades vibracionais e termodinâmicas. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 616.894

RENNAN SILVA DANTAS

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TERMODINÂMICAS DO PENTACENO
TRICLÍNICO ATRAVÉS DE CÁLCULOS DFT

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Física da Unidade Acadêmica de Física e Matemática do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial à obtenção do grau de licenciado em Física.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto (Orientador)
Centro de Educação e Saúde - CES
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Prof. Dr. Fábio Ferreira de Medeiros - Titular
Centro de Educação e Saúde - CES
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão - Titular
Centro de Educação e Saúde - CES
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares - Suplente
Centro de Educação e Saúde - CES
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

À minha família, por sua capacidade de acreditar em mim e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação incontestável. Pai, seus incentivos e presença significou segurança e certeza de que não estou sozinho nessa caminhada. Irmão pela parceria incondicional de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitária, mas que em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, irmão, avós e familiares, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A meus colegas que obtive nessa caminhada, em especial minha turma Física 2013.1 e agregados pela parceria.

A esta universidade, e os professores responsáveis por minha formação. Principalmente os envolvidos nesse TCC (orientador: Miranda; banca examinadora: Fábio, Nilton, Danyel) por aceitar o convite e auxílio nos momentos de mais necessários, independente das particularidades, e admiração pelo profissionalismo e carácter dos mesmos, que é um espelho. Também ao professor Joseclécio por ser esse exemplo de profissional e pessoa, além de conterrâneo; professor João Batista pelos momentos, em especial o PIBID no qual foi coordenador do mesmo.

Agradecer a realização de mais essa conquista na minha vida, mais um degrau vencido.

RESUMO

Os cálculos da teoria funcional da densidade (DFT) foram utilizados para investigar as propriedades vibratórias e termodinâmicas do composto pentaceno triclínico $C_{22}H_{14}$. Nossa abordagem baseou-se na aproximação de gradiente generalizada (GGA), considerando os pseudopotenciais normas conservados. A relação de dispersão de fonões na faixa de frequência de $0 - 1000\text{cm}^{-1}$ foi analisada. Os potenciais termodinâmicos e o calor específico ao volume constante do composto $C_{22}H_{14}$ também são calculados, cuja dependência com a temperatura é discutida.

Palavras-chave: Teoria funcional da densidade, Pentaceno, Propriedades vibracionais e termodinâmicas

ABSTRACT

Density functional theory (DFT) calculations were used to investigate the vibrational and thermodynamic properties of triclinic pentacene $C_{22}H_{14}$ compound. Our approach was based on the generalized gradient approximation (GGA), considering the norm-conserved pseudopotentials. The phonon dispersion relation in the frequency range of $0 - 1000\text{cm}^{-1}$ was analyzed. The thermodynamic potentials and the specific heat at constant volume of the $C_{22}H_{14}$ compound are also calculated, whose dependence with the temperature are discussed.

Keywords: Density functional theory. Pentacene. vibrational and thermodynamic properties

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema estrutural de ligação do pentaceno (cinco anéis de benzenos fusionados).	16
Figura 2 – Tabela dos dados obtidos após observação experimental realizada por Dulong e Petit	20
Figura 3 – Os resultados experimentais mostram que o calor específico dos sólidos só se comporta como previsto pela lei de Dulong-Petit para temperaturas elevadas. O quão elevada deve ser essa temperatura depende da substância. Para um número grande de substâncias $c \simeq 3R$ já na temperatura ambiente. . .	20
Figura 4 – Modelo simplificado de um sólido. Cada átomo é considerado um oscilador harmônico tridimensional, oscilando em torno de uma posição fixa	21
Figura 5 – Gráfico comparativo dos resultados obtidos pelos estudos de Debye e Einstein acerca do calor específico.	23
Figura 6 – Comparação entre os modelos da teoria de muitos corpos (a) e nuvem eletrônica (b).	30
Figura 7 – Representação esquemática da rotina auto-consistente para resolução da equação de Kohn-Sham.	33
Figura 8 – Ondas transversal óptica e acústica numa cadeia linear diatômica, mostrando o deslocamento dos átomos para dois modos com o mesmo comprimento de onda.	41
Figura 9 – A célula unitária do pentaceno triclínico criada com base nos parâmetros cristalográficos realizadas sobre o pentaceno(JURCHESCU, 2006), no qual foi otimizada e investigada suas propriedades.	47
Figura 10 – Imagem obtida por fotografia da do pentaceno por Raio-X como também (abaixo) retrata o esquema da molécula com seus cinco anéis de benzeno.	48

Figura 11 – Curvas de dispersão de Fônons (painel esquerdo) e a densidade de estados de Fônons (DOS)/ cm^{-1} (painel direito) de pentaceno ($C_{22}H_{14}$) ortorrômico na faixa de frequência de 0 a $1500cm^{-1}$, calculado usando os funcionais de correlação de permuta GGA-PBE.	50
Figura 12 – Ampliação da figura 11 para uma área de interesse ($0-100cm^{-1}$).	51
Figura 13 – Perfis da entalpia dos potenciais termodinâmicos calculados (preto: linha contínua), energia livre (vermelho: linha tracejada média) e entropia $\times T$ (azul: pequena linha tracejada), em função da temperatura, para o pentaceno.	52
Figura 14 – Capacidade térmica de volume constante C_V , baseada na equação 4.8, em função da temperatura (em K). Representação da dependência da temperatura de Debye $\theta_D(T)$ com a temperatura (em K).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de estrutura para o pentaceno ($C_{44}H_{28}$) fundamentado na aproximação realizada com o DFT GGA-PBE. Os dados experimentais foram são expostos para comparação (JURCHESCU, 2006). Vale salientar que os comprimentos (a ; b ; c) estão em Å, volume (V) em Å³ e ângulos (α ; β ; γ) em graus 48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	FÍSICA DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	13
1.2	PENTACENO	15
1.3	OBJETIVOS	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	TEORIA DE DULONG-PETIT	19
2.2	TEORIA DE EINSTEIN	20
2.3	TEORIA DE DEBYE	22
2.4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	24
2.4.1	A Equação de Shrödinger	25
2.4.2	Problema de multicorpos	26
2.4.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.5	DENSIDADE ELETRÔNICA	28
2.6	OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	29
2.7	O MÉTODO DE KOHN-SHAM	31
2.7.1	Equações de Kohn-Sham	32
2.8	FUNCIONAL DE TROCA-CORRELAÇÃO	36
2.8.1	Aproximação da Densidade Local (LDA - Local Density Approximation)	36
2.8.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation)	37
2.9	CÁLCULO DE FÔNONS E DENSIDADE DE FÔNONS	39
2.9.1	Densidade de Estado de Fônons	41
2.9.2	Cálculos Termodinâmicos	42
3	METODOLOGIA	44
3.1	SOFTWARE	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA	46
4.2	ESPECTRO DE FÔNONS E DENSIDADE DE ESTADOS DE FÔNONS	48
4.3	PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	51
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	55

REFERÊNCIAS	56
-----------------------	----

1 INTRODUÇÃO

No mundo atual, a tecnologia sofreu grande avanço motivada pela busca de descobrir novas alternativas em todos os âmbitos, como também procurar meios mais eficientes nesse tempo regido a globalização. A ciência tem grande participação nessa evolução, descobrindo meios efetivos e sustentáveis, proveniente da natureza, tornando possível a aplicação na economia em desenvolvimento para diversos seguimentos. No caso específico, trataremos de semicondutores orgânicos, em especial, a caracterização do pentaceno e suas possibilidades como aplicações em dispositivos eletrônicos.

Na metade do século passado, com a invenção do transistor, semicondutores inorgânicos tiveram um papel de destaque na eletrônica em relação aos metais. Tal fato impulsionou a pesquisa de dispositivos de estado sólido, iniciando um desenvolvimento científico e tecnológico que resultou com a microeletrônica de semicondutores inorgânicos.

Nos últimos anos, houve uma nova evolução neste ramo, que só foi possível devido o desenvolvimento e entendimento de uma nova classe de materiais, os *Semicondutores Orgânicos*. Esse campo de pesquisa procura produzir novas aplicações como dispositivos emissores de luz flexíveis e de grande área, circuitos integrados de baixo custo ou células fotovoltaicas recorrentes desses materiais, impossíveis para semicondutores inorgânicos. Assim começou uma *corrida da nanotecnologia*, tendo em vista o uso comercial desta inovação, procurando assim determinar as propriedades desses materiais orgânicos, como também fomentou a motivação científico-fundamental do estudo no mundo submicroscópico da Física e Química.

Em virtude disso, a área da física responsável pelo estudo deste materiais, principalmente referente as propriedades do material, fica a cargo da Física do Estado Sólido, que é o maior ramo da física da matéria condensada e estuda a matéria rígida ou sólidos.

1.1 FÍSICA DE SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS

O grande avanço nos últimos anos em Nanociência e em Nanotecnologia permitiu o surgimento de novos campos de pesquisa na Física, Química e Biologia. Devido o progresso em síntese de compostos orgânicos e manipulação de novas moléculas orgânicas, isso impulsionou uma nova área de pesquisa conhecida como Eletrônica Orgânica (EO).

A EO se sobressai por apresentar pesquisas no desenvolvimento e produção

de dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores orgânicos (SO). Com isso, novas tecnologias surgiram, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos de baixo custo de fabricação, flexíveis e de fácil produção.

Em geral, os SO, são constituídos de moléculas orgânicas conjugadas formadas principalmente de cadeias de carbono e suas propriedades eletrônicas são diferentes das propriedades dos semicondutores inorgânicos. Os semicondutores orgânicos são classificados de duas categorias: *pequenas moléculas orgânicas*, que são materiais de baixo peso molecular (cristais orgânicos, oligômeros, porfirinas, corantes e cristais líquidos) e *polímeros*, que são macromoléculas formadas por estruturas moleculares orgânicas conjugadas repetidamente e existem na forma natural ou sintetizadas. Normalmente, são compostos de carbono e hidrogênio, podendo também aparecer outros átomos, como, por exemplo, oxigênio ou nitrogênio, ligados a cadeia principal (SILVA, 2012).

Os semicondutores orgânicos são materiais quimicamente manipuláveis que apresentam propriedades elétricas e ópticas interessantes para o âmbito científico e tecnológico.

Os semicondutores orgânicos podem ser identificados como transportadores majoritários de elétrons (tipo-n) ou transportadores majoritários de buracos (tipo-p). Mas, os filmes de semicondutores orgânicos não possuem uma rede cristalina. Geralmente, apresentam muitos defeitos em sua estrutura química, consumo de energia, oriundos do processo de síntese do material, ou até mesmo a degradação térmica, possibilitando rupturas de ligações, e também efeitos mecânicos como, torção ou compressão das cadeias.

Com isso, o transporte de cargas, por consequência dessas distribuições defeituosas, é limitado por estado de energia detectados torna-o lento e incoerente. Assim, o transporte se dá através de um mecanismo denominado *hopping*, onde o portador de carga se desloca pelos estados de energias definidos. Tais estados constituí os chamados orbitais moleculares de energia: os semicondutores orgânicos apresentam uma equivalente banda de valência chamada LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - orbital molecular mais baixo desocupado e uma banda de condução HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) - orbital molecular mais alto ocupado. Os buracos, cargas positivas, são transportados pelo HOMO e os elétrons, cargas negativas, pelo LUMO e suas diferença em energia é conhecida como **gap**. Contudo, os cálculos dos níveis de energia são muito complexo, e exige de uma grande esforço computacional e compreensão dos processos físicos envolvidos com as ligações químicas e transferências de energia. Diante disso, a localização dos orbitais

LUMO E HOMO das moléculas orgânicas nem sempre são conhecidas.

A mobilidade de cada material dependerá do campo elétrico aplicado, da temperatura, da espessura e da geometria do filme.

Se considerarmos moléculas lineares, que formam “fios quânticos” quando polymerizados, pode ser detectada através de modelos simples, como 1) o modelo de osciladores harmônicos quânticos, unidimensionais, acoplados, de mesma frequência e 2) o modelo de um elétron preso em um poço de potencial unidimensional cuja largura é a seção de conjugação.

Com a ascensão atual da tecnologia, diversos estudos foram intensificados com a necessidade de encontrar novos dispositivos eletrônicos ainda mais eficientes e inovações na tecnologia (CASTRO, 2007). Tais ações consistem na miniaturizando os dispositivos, e isso se dá pela busca de novas alternativas encontradas através de estudos das funções e características elétricas das moléculas orgânicas.

A eletrônica orgânica se apresenta como possível substituta da eletrônica convencional em algumas aplicações, propiciando o desenvolvimento de dispositivos ainda menores, resistentes e flexíveis. Avanços já foram alcançados nas últimas décadas na produção de dispositivos na área de displays (telas) e iluminação. Dispositivos como: os diodos orgânicos emissores de luz (*Organic light-emitting diodes* – OLEDs), as células fotovoltaicas e os transistores de efeito de campo (*Organic field-effect transistors* – OFETs) (ASSUNÇÃO, 2007).

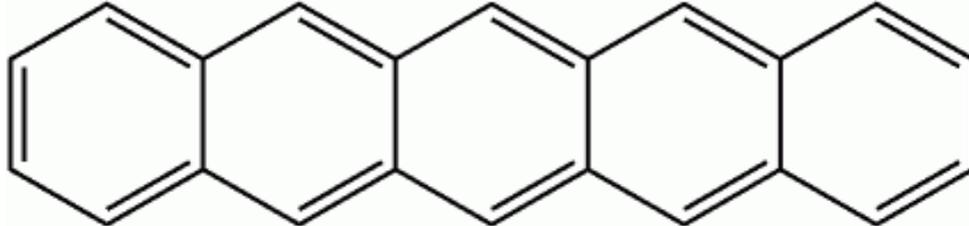
1.2 PENTACENO

O pentaceno ($C_{22}H_{14}$) possui densidade $278.36g.mol^{-1}$ e é um sólido escuro nas condições ambientes (ponto de fusão $> 300^{\circ}C$, sublima a $372^{\circ}C$). Sua característica estrutural predominante se dá pela presença de 5 (cinco) anéis aromáticos.

O pentaceno (penta: cinco, acenos: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) é uma molécula plana constituída de anéis benzeno ligados. Ou seja, ela apresenta um sistema policonjugado aromático. Sua geometria plana favorece o empacotamento ordenado no estado sólido, por se tratar de um cristal. Nos últimos anos, o pentaceno passou a se tornar uma alternativa interessante a eletrônica, após estudos, detectarem que tanto os seus cristais quanto os seus filmes finos se comportarem como semicondutores orgânicos do tipo-p, uma verdadeira evolução no campo científico, abrindo assim novos estudos nessa

direção, além da intensificação daqueles já existentes, tendo em vista que estas descobertas podem ser empregados na área de fabricação de dispositivos eletrônicos, como o Transistor Orgânico de Efeito de Campo (Organic Field-effect Transistors – OFET).

Figura 1 – Esquema estrutural de ligação do pentaceno (cinco anéis de benzenos fusionados).



Os químicos britânicos William Hobson Mills e Mildred May Gostling foram os pioneiros na sintetização do pentaceno, em 1912 (MILLS; MILLS, 1912), e alguns de seus derivados. Desde sua primeira síntese até 2003, foram classificados pelo menos quatro polimorfos diferentes.

A importância dessas descobertas de semicondutores orgânicos é refletida em nosso cotidiano, pois em todos os aparelhos eletrônicos que utilizamos são encontrados transistores de efeito de campo (Field-effect Transistors – FET) em sua composição (OLIVEIRA, 2014). Eles atuam como amplificadores ou interruptores, tendo o intuito de fiscalizar o fluxo de corrente em circuitos eletrônicos. Nos últimos anos, tem atraído grande interesse no mercado eletrônico, os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), devido suas particularidade de processamento eficientes e custo-benefício: baixo custo de produção, flexível e podem ser impressos numa extensa área de plástico. Poderá ser bastante importante em aplicações como: códigos de barras eletrônicos, etiquetas de identificação, mas a eletrônica baseada em compostos orgânicos não deveram substituir os circuitos de silício. Entretanto, mais dispositivos importantes são esperados dos OFETs (ASSUNÇÃO, 2007), em novas diretrizes como: roupas “inteligentes” que possam mudar de cor e de estampa, exibir imagens, telas de computadores e/ou celulares flexíveis, novos materiais para uso médico, papel eletrônico, displays de smartphones, fontes de luz flexíveis, células solares portáteis e telas de televisão curvas.

Um dos materiais mais proeminentes da eletrônica orgânica se trata do pentaceno. O pentaceno é responsável por um alto índice de reprodutibilidade de filmes finos combinados a performance eletrônica o elenca como uma ótimo material conhecimento das propriedades básicas do dispositivo eletrônico orgânico. A modificação dos parâmetros do

processo em conjunto com a variação de substratos abrem a possibilidade de estudar suas propriedades.

A expansão dos filmes de pentaceno indica uma pluralidade de fases cristalinas onde foram relatadas três diferentes estruturas polimórficas. Delas, apenas a fase Campbell ou “bulk” e “single crystal” apresentam uma solução estrutural completa (NABOK *et al.*, 2007). Embora a fase de filme fino seja fundamental para o transporte de carga no transistor, sua geometria estrutural ainda é objeto de pesquisas. O motivo é que a mesma é formada apenas em superfícies isotrópicas e a subsequente aparência de uma fase do pentaceno não permite o crescimento de cristais simples à um tamanho suficiente para a solução completa da estrutura. Ultimamente, Yoshida sugeriu uma solução estrutural do pentaceno da fase de filme fino (PARK, 2008), através de estudos de difração de raios-X baseando em cálculos empíricos de campo de força (CAMPBELL; ROBERTSON; TROTTER, 1961). Já Schiefer *et al.* (2007), de acordo com seus estudos, obteve uma estrutura semelhante baseada inteiramente em dados de difração. Mas não devemos nos deter apenas sobre a parte estrutura do cristal, mas também a estrutura eletrônica do pentaceno fase de filme fino, já que apresenta vários indícios de uma possível alternativa para semiconductor eficiente em todos os sentidos.

1.3 OBJETIVOS

Neste trabalho, determinamos as propriedades termodinâmicas do cristal pentaceno através determinação de fônons, e seu comportamento vibracional de acordo com a variação da temperatura, para isso utilizamos a teoria funcional de densidade (DFT). Realizaremos uma revisão bibliográfica sobre a evolução dos conceitos de capacidade térmica dos materiais cristalinos, integrando a área da física do estado sólido, baseados nas teorias de Dulong-Petit, Einstein e Debye. Também, trataremos de fundamentar a DFT, e apresentamos de determinação dos fônons, possibilitando assim encontrar as propriedades termodinâmicas do cristal. Este método da DFT nos permite contornar a atividade experimental sem que seja possível obter resultados próximos aos valores experimentais. Realizaremos uma otimização geométrica do cristal para encontrar o estado de menor energia ocupada pela molécula, que foi montada com base em valores experimentais (JURCHESCU, 2006), para então submeter cálculos de espectro de fônons, e assim podermos interpretar e obter as informações necessárias acerca do material estudado, as

propriedades termodinâmicas, como enfoque geral do nosso trabalho. Dessa forma, iremos expor os resultados obtidos através da utilização do CASTEP (*software* baseado na DFT encarregado de realização cálculos computacionais de cristais e traduzi-las em forma de propriedades e informações da molécula estudada). Por fim, apresentamos as conclusões e perspectivas de nosso trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TEORIA DE DULONG-PETIT

Os cientistas franceses Pierre Louis Dulong e Alexis Thérèse Petit, baseados em suas observações experimentais, enunciaram uma lei para o calor específico nos sólidos (FERREIRA, 2008) em 1819, que ficou conhecida como a lei de Dulong-Petit (KITTEL, 2006). A lei empírica de Dulong e Petit foi explicada, posteriormente, pela mecânica estatística. Eles verificaram que, para um elevado número de substâncias, o calor específico era constante, quando dividido pela massa atômica. O calor específico molar (medido em $J/K.mol$) é igual a $3R$ (aproximadamente $25J/K.mol$ ou $6cal/K.mol$), isso independente da natureza do sólido de interesse, ou melhor, para os sólidos, *o produto da massa atômica pelo calor específico é constante*. Essa lei concede uma previsão aceitável a respeito do calor específico de sólidos para estrutura cristalinas parcialmente simples e a altas temperaturas. A temperatura do sólido está relacionada com a energia cinética média das partículas pela relação:

$$K = \frac{3}{2} \times \frac{R}{N} \quad (2.1)$$

onde R é a constante de Clapeyron dos Gases Perfeitos e N é o número de Avogadro (número de moléculas em mol). Notou-se que, cada átomo vibrante deveria ter uma energia potencial igual à sua energia cinética. Assim, a energia para cada partícula seria:

$$E = 3 \left(\frac{R}{N} \right) T \quad (2.2)$$

e a energia térmica total de um mol de partícula seria:

$$E' = 3RT \quad (2.3)$$

em que $3N$ é sua capacidade térmica molar.

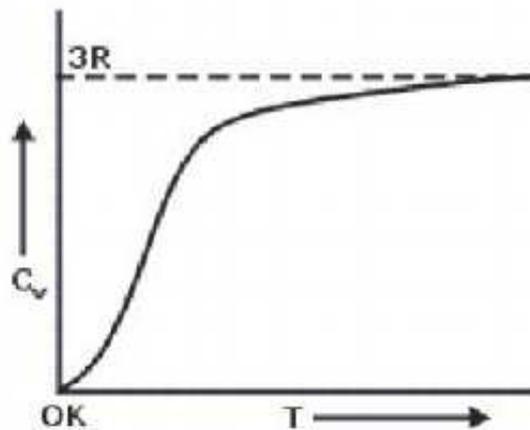
Porém, a lei de Dulong-Petit falha quando nos aproximamos da temperatura ambiente para vários sólidos, como aqueles com átomos mais fortemente ligados uns aos outros. Em geral, quando nos aproximamos do zero absoluto a lei não é válida, como podemos detectar na figura 3.

A teoria presumia que o sólido fosse formado por uma coleção de partículas capazes de vibrar em torno de suas posições médias. De forma lúdica, podemos pensar no sólido como uma grande quantidade de bolinhas minúsculas (átomos ou moléculas)

Figura 2 – Tabela dos dados obtidos após observação experimental realizada por Dulong e Petit

sólido	Temperatura aproximada (K)	c (em unidades R)
Alumínio	400	3,05
Chumbo	300	3,09
Fósforo	300	2,96
Iodo	240	3,09
Ouro	300	2,99
Prata	400	3,06

Figura 3 – Os resultados experimentais mostram que o calor específico dos sólidos só se comporta como previsto pela lei de Dulong-Petit para temperaturas elevadas. O quão elevada deve ser essa temperatura depende da substância. Para um número grande de substâncias $c \simeq 3R$ já na temperatura ambiente.

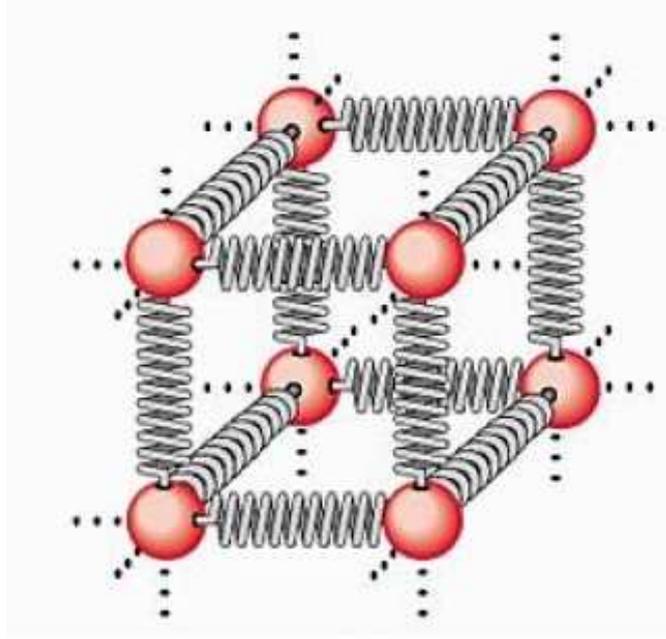


ligadas por uma mola umas com as outras, como na rede cubica ilustrada na figura 4, onde cada bola representa um átomo e que as mola representam a vibração entre os átomos, devido suas interações *elétricas*. Esse modelo nos possibilita encontrar diversas propriedades térmicas. Os átomos estando em um equilíbrio térmico, oscilam como um oscilador harmônico tridimensional em torno de uma posição de equilíbrio.

2.2 TEORIA DE EINSTEIN

Diante de diversas anomalias apresentadas na determinação do calor específico de materiais, após estudos de Dulong-Petit, Einstein foi o primeiro a propor uma descrição teórica para o calor específico de sólidos em baixas temperaturas. Einstein supôs que seu comportamento obedecesse às leis da mecânica quântica, mais precisamente a ideia da teoria da radiação de corpo negro de Planck, impulsionada pelas vibrações dos átomos do cristal. Admitiu que cada átomo pudesse vibrar em torno de uma posição de equilíbrio

Figura 4 – Modelo simplificado de um sólido. Cada átomo é considerado um oscilador harmônico tridimensional, oscilando em torno de uma posição fixa



como um oscilador harmônico.

Agora grande sacada de Einstein foi propor que a energia, associada com o fato de considerar um grupo de $3N$ osciladores harmônicos desacoplados, seria quantizada de acordo com o procedimento desenvolvido por Planck, ou seja, não poder obter mais qualquer energia, mas apenas valores definidos pela fórmula $E = \hbar\omega$, onde \hbar é uma constante e ω a frequência de oscilação.

Se considerarmos N oscilações de mesma frequência ω_E (KITTEL, 2006). A densidade de estados de Einstein (espectro de frequência) é

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E) \quad (2.4)$$

onde a função delta (δ) está centrada em ω_E . O valor da frequência ω_E , definida como frequência de Einstein, assume valores diferentes entre cada substâncias. Assim, a energia térmica para o sistema de Einstein é dado por

$$U = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}, \quad (2.5)$$

onde, por conveniência, substituímos a frequência ω_E por ω .

Obtendo-se a energia do sistema, podemos determinar sua capacidade térmica, que é dada por

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2}, \quad (2.6)$$

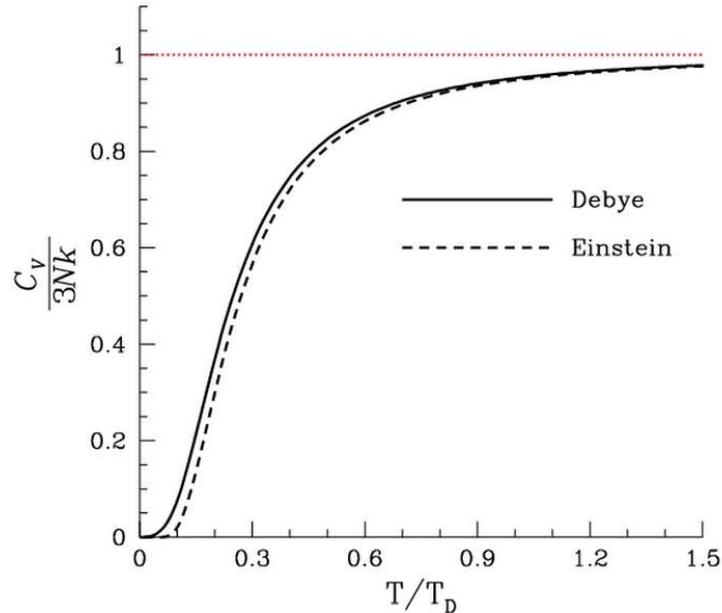
e seu comportamento pode ser analisado no gráfico da figura 5. Vale salientar que, considerando em três dimensões, N deve ser substituído por $3N$. A temperatura do sólido seria responsável pela energia cinética média, que neste caso apenas algumas partículas se movimentariam, das vibrações ainda presentes no sistema (KITTEL, 2006). Em baixas temperaturas, a capacidade térmica varia em torno de $\exp(-\hbar\omega/\tau)$, de acordo com a equação 2.6, mas varia T^3 quando tratado experimentalmente, de acordo com o modelo de Debye. Para temperaturas baixas é aconselhado o não uso do modelo de Einstein. Entretanto, o calor específico aumentava à medida em que os átomos se moviam. Contudo, a capacidade térmica molar alcança o valor clássico de $3Nk_B$, conhecido como valor de Dulong-Petit, quando tratávamos de altas temperaturas, como no modelo de Debye. No entanto, essa teoria vem sendo usada, por se tratar de um modelo mais simples, para determinar a faixa de altas frequências do espectro de fônons.

2.3 TEORIA DE DEBYE

Em 1912, Peter Debye apresentou uma correção do desvio no modelo de Einstein para o calor específico, onde ao invés de aplicar a ideia de que a energia por partículas vibrantes serem quantizadas, assumiu que os átomos são interligados por forças atômicas, tratando o sólido como um sistema de osciladores acoplados, admitindo que as frequências de vibração dos osciladores da rede cristalina não são constantes, sendo capazes de oscilar com qualquer frequência entre 0 e o valor máximo de ω_D .

Debye mostrou que o fato de considerar as vibrações dos átomos da rede cristalina como independentes era uma aproximação grosseira, pois os átomos interagem uns com os outros. Considerando essa interação e lembrando que as vibrações dos átomos de um cristal não podem ser nada mais que uma superposição. O comprimento de onda desses cristais seria limitado pela distância dos átomos, porém as ondas elásticas podem ter frequências diferentes entre si. Fazendo uso da teoria quântica para interpretar o comportamento das ondas, e não das partículas, Debye supôs que energia seria de $\epsilon = h\nu$ (ASTRATH, 2003). Posteriormente, essa ideia de ondas quantizadas dos sólidos ficaram conhecidas como “fônons”. A teoria de Debye chega a uma equação diferente da de Einstein, entretanto em altas temperaturas apresentam resultados semelhantes como mostra o gráfico da figura 5. Em contra partida, nos valores próximos do zero absoluto, os resultados diferem-se bastante.

Figura 5 – Gráfico comparativo dos resultados obtidos pelos estudos de Debye e Einstein acerca do calor específico.



A aproximação de Debye considera a velocidade do som como uma constante para cada tipo de polarização, considerando um meio contínuo. Assim, a dispersão é dada da seguinte forma

$$\omega = \nu K, \quad (2.7)$$

onde ν se trata da velocidade do som.

Assim, a densidade de estados é dada da seguinte forma

$$D(\omega) = V\omega^2 / 2\pi^2\nu^3. \quad (2.8)$$

O número total de modos acústicos N irá depender de quantas células primitivas N contém o cristal em questão. Dessa forma, existe uma frequência de corte dada por

$$\omega^3 = 6\pi^2\nu^3N/V. \quad (2.9)$$

No modelo de Debye, a energia térmica fica da seguinte maneira

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2\nu^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right), \quad (2.10)$$

para cada tipo de polarização. Mas, vamos considerar que a velocidade dos fônons não depende da polarização. Multiplicando a equação 2.10 por três (3), temos:

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2\nu^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^4T^4}{2\pi^2\nu^3\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (2.11)$$

onde $x \equiv \hbar\omega/\tau \equiv \hbar\omega/k_B T$ e

$$x_D \equiv \hbar\omega_D/k_B T \equiv \Theta_D/T. \quad (2.12)$$

A **temperatura de Debye** Θ_D pode ser definida pela equação 2.12 em função da frequência de corte ω_D (KIEFFER, 1979). Podendo ser expressa da seguinte forma

$$\Theta_D = \frac{\hbar\nu}{k_B} \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}, \quad (2.13)$$

e, conseqüentemente, a energia total dos fônons é

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (2.14)$$

sendo $x_D = \Theta_D/T$ e N o número de átomos do cristal.

Se derivarmos a expressão do meio da equação 2.11 pela temperatura, determinaremos a capacidade térmica para essa situação. Resultando na seguinte expressão:

$$\begin{aligned} C_V = \frac{dU}{dT} &= \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2\nu^3/k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} = \\ &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Como já foi tratado anteriormente, o gráfico da capacidade térmica de Debye, em função da temperatura reduzida Θ_D/T é representada na figura 5. Notamos que, a capacidade térmica tende a um valor constante, $3Nk_B$, quando $T \gg \Theta_D$.

2.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Na Mecânica Quântica a equação de Schrödinger é capaz de descrever o tempo de evolução da Função de Onda (função de estado) de um sistema quântico (átomos, moléculas e partículas), isto é, a função de onda obtida é a solução da equação de Schrödinger, que não apresenta uma solução algébrica simples. Podemos entender a Função de Onda como algo capaz de descrever o estado quântico de um sistema, contendo todas as informações necessárias, considerado-o isolado.

A ideia de escrever a energia total de um sistema como funcional de densidade eletrônica originou-se nos trabalhos independentes de Thomas (1927) e Fermi e Physik (1928). Em Hohenberg e Kohn (1964) trouxeram essa ideia de volta. Mas estas ideias serviram como precursores da moderna Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, Density Functional Theory- DFT) que é uma teoria utilizada para encontrar propriedades do estado

fundamental de sistemas de muitos corpos. Trata-se de um método bastante utilizado para investigação da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos (cristais, metais, et.at.) com um baixo custo computacional. DFT também é relativamente rápido qual comparado aos métodos tradicionais que envolvem a função da onda de muitos elétrons. Outra vantagem da DFT é sua rapidez na determinação de resultados satisfatórios (se comparado aos obtidos experimentalmente). Por se tratar de uma teoria equilibrada e simplista a respeito da precisão, velocidade e custo computacionais, fundamentou a eficiência da DFT. A criação desta teoria, Walter Kohn, e com sua implantação computacional, John Pople, resultou na Premiação com o Nobel de Química em 1998.

Os cálculos usando DFT são quânticos, e o Hamiltoniano do sistema sempre apresenta termos que possuem significados físicos, justificando o nome de cálculos de primeiros princípios ou “Ab initio”, isto é, nenhum termo que compõe o Hamiltoniano foi introduzido através argumentos empíricos. A energia total [2.16] do sistema é dado de acordo com as condições envolvidas no problema:

$$E_t(\rho) = T(\rho) + U(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.16)$$

onde considera-se a energia cinética $T(\rho)$ de um sistema sem interações de densidade de carga ρ ; a energia eletrostática clássica $U(\rho)$ de interações coulombianas envolvidas; e o $E_{xc}(\rho)$ refere-se as contribuições entre elétrons interagentes a energia total, conhecida como energia de troca e correlação. É notável a dependência dessas quantidades com ρ (SOUSA, 2015).

Na DFT a densidade $\rho(\vec{r})$, mede a probabilidade de encontrar elétrons em uma determinada região. Outras informações do sistema podem ser extraídas pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como acontece pela função de onda. O artigo publicado por Kohn e Sham (1965) tratava da determinação da densidade eletrônica para sistemas reais foi de fundamental importância para a teoria.

2.4.1 A Equação de Schrödinger

O função de onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$ é o objetivo do estudo da mecânica quântica, onde determinando a função de onda que representa o sistema, temos como obter grandezas física a mesma. Definido um potencial $V(\mathbf{r})$, todas as propriedades do sistema dinâmico no estado fundamental, pode ser extraída da equação de Schrödinger. Sendo um sistema molecular constituído por N elétrons e M núcleos atômicos, e de coordenadas \vec{r}_i e \vec{R}_j ,

respectivamente, do elétron i e do núcleo A , e os valores do SPIN de cada elétron dados por s_i . Temos a equação abaixo:

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.17)$$

onde a função de onda total é $\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t)$. Podemos ainda, reescrever (2.17) da seguinte forma:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.18)$$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.19)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema. Podemos separar as soluções da equação em uma solução espacial e outra solução temporal. Onde a parte temporal apresenta a seguinte solução:

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r}) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (2.20)$$

Assim, temos a equação de Shrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.21)$$

onde o sistema apresenta uma energia total E . A equação pode ser resolvida, dependendo da forma do hamiltoniano \hat{H} .

2.4.2 Problema de multicorpos

A equação de Shrödinger foi desenvolvida na busca de interpretar situações físicas que acontecem na escala atômica, onde sua resolução só se torna possível de forma analítica, para sistemas de dois corpos e da partícula livre, isto é, a resolução é limitada a sistemas hidrogenados. Esta dificuldade de solucionar esses sistemas de muitos corpos se dá pela necessidade de considerar as interações entre dos átomos interagentes na situação, mostrando a complexidade do **problema de multicorpos**, - quando se trata de da análise de uma molécula, por exemplo - perceptível na forma da expressão do hamiltoniano 2.22 e sua solução inatingível analiticamente.

Para isso, teorias com a DFT foram desenvolvidas para que, através de cálculos computacionais - baseadas em nas leis físicas que regem a situação estudada -, obtenhamos dados necessários para efetuar a análise física da molécula.

Percebemos a complexidade dos cálculos quando abrimos a forma do hamiltoniano para um sistema molecular de N elétrons e M núcleos:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Em virtude de tais dificuldades, estudos foram se intensificando na obtenção de melhores resultados possíveis nesse caso. De tal forma que algumas aproximações foram desenvolvidas na pretensão de resolver os problemas encontrados e retratando resultados aceitáveis sobre a resolução desses sistemas.

2.4.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

O uso prático da equação de Schrödinger é muito complexo, então a utilização de aproximações devem ser aplicadas. Uma delas foi proposta pelos cientistas J. Robert Oppenheimer e Max Born (BORN; OPPENHEIMER, 1927), que ao observar que os elétrons são mais bem leves e rápidos que o núcleo, sugeriram desacoplar o movimento nucleares dos eletrônicos, gerando duas equações separadas para explicá-los. Assim, podemos considerar que toda energia cinética do sistema fica proveniente do movimento dos elétrons - com referências em seus núcleos -, já que o movimento nuclear é considerada nula:

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 = 0 \quad (2.23)$$

Como os núcleos são praticamente imóveis, a interação envolvida é uma constante e o potencial de interação fica dependendo das coordenadas dos núcleos:

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} = v_{nn} \quad (2.24)$$

Então o hamiltoniano (2.22) passa a apresentar a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + v_{nn} \quad (2.25)$$

ou ainda,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (2.26)$$

Onde:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{nn} &= \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \text{ é o potencial de interação entre núcleos} \\
\hat{T}_e &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \\
\hat{V}_{ne} &= \sum_{i=1}^N v(\vec{r}) \quad \text{com} \quad v(\vec{r}) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \\
\hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Agora a equação mais aconselhada de se resolver é partindo do hamiltoniano (2.25) que depende apenas das posições eletrônicas, proveniente da aproximação aplicada a ela.

$$\hat{H}_e \psi(\vec{r}_i) = E_e \psi(\vec{r}_i) \tag{2.28}$$

Porém, a solução da equação 2.28 é um pouco complexa e necessita de auxílio do cálculo computacionais *ab initio* e suas diversas plataformas disponíveis. A característica desses programas é de resolverem a função de onda eletrônica e determinar sua energia, que descrevem o sistema. Uma alternativa de solucionar a equação foi dada por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964.

2.5 DENSIDADE ELETRÔNICA

As equações vista até agora apresentam um grau de dificuldade muito alto, sendo inviável a resolução de um problema de muitos corpos que não seja através da realização de aproximações, tentando evitar a perda de informações do sistema. A Densidade eletrônica ou também chamada de Nuvem eletrônica, pode ser considerada uma especie de aproximação, pois se trata da região onde se pode localizar os elétrons na parte externa do núcleo do átomo, considerando todas as interações existentes na Nuvem eletrônica numa forma de densidade dos vários elétrons envolvidos (NETO, 2015). A teoria tem como papel principal a densidade eletrônica na determinação desse problema.

A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ nos dá a probabilidade de encontrarmos um determinado elétron de N elétrons num volume $d\vec{r}$, com spin arbitrário, e os demais elétrons apresentam posições e spin aleatórios para sua função de onda Ψ . Então a representação matemática da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ dada pela integral múltipla sobre as coordenadas

de spin de todos os elétrons e todas as outras coordenadas espaciais, exceto em \vec{r} .

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \cdots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N ds_1 \cdots ds_N \quad (2.29)$$

Sabemos que a integral da densidade eletrônica sobre todo o volume que o delimita é igual ao número N de elétrons que se fazem presente e quando se distancia, tendendo ao infinito, é nulo:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.30)$$

Um valor finito é estimado como máximo para a densidade devido à força de atração pela carga positiva do núcleo e os elétrons. Esse valor máximo é consequência particular do hamiltoniano quando o termo $-\frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \rightarrow 0$. Análises vem se concretizando que o pico está relacionado com a carga nuclear Z_A pela seguinte equação.

$$\lim_{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \rho(\vec{r}) = 0 \quad (2.31)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a média esférica de $\rho(\vec{r})$.

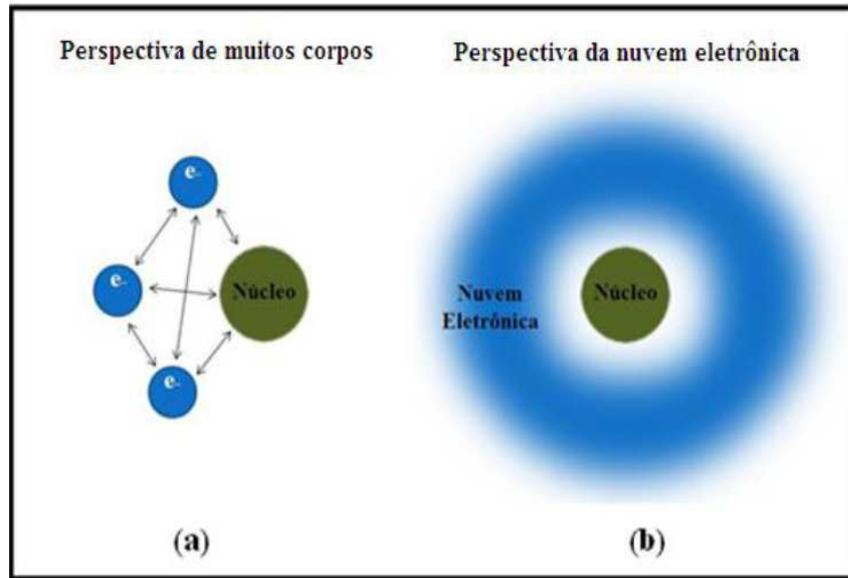
Diferente da função de onda, que é uma grandeza complexa, que obtemos todas as informações a respeito do sistema calculando o seu módulo, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida de forma experimental.

2.6 OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Essa teorema foi baseada na estatística de Thomas-Fermi (THOMAS, 1927)(FERMI; PHYSIK, 1928), onde buscavam uma teoria fundamentada no conceito de densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) ao invés de interpretações em termos de funções de onda. Trata-se de um modelo estatístico que busca minimizar o problema de interação de muitos corpos. Isso gerou dois teorema relacionados a obtenção da energia do estado fundamental, para um dado sistema, pode ser escrito como um funcional de densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964). Seu objetivo é mostrar que o formalismo da densidade é exata para sistema de muitos elétrons, facilitando assim os custo computacional, mas obtendo resultados aceitáveis. Tal ideia pode ser melhor entendida, de forma esquemática, de acordo com a comparação na figura 6.

Assim, esse teorema pode ser aplicado em sistemas sujeitos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, ou seja, sistema de N elétrons. Os teoremas garantem a energia como um funcional de densidade, onde a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) é a variável básica, resultando na

Figura 6 – Comparação entre os modelos da teoria de muitos corpos (a) e nuvem eletrônica (b).



criação de dois teoremas conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964).

A energia, baseada na estatística de Fermi-Dirac, fica com tal qual a eq.2.32 :

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.32)$$

onde:

- $T[\rho]$ é o funcional de energia cinética do sistema;
- $V[\rho]$ é o funcional de energia potencial de interação entre os elétrons;
- $V_{ext}[\rho]$ é o funcional de energia promovida pelos potenciais nucleares.

Teorema 1. *O potencial externo $V_{ext}(\rho)$ que age sobre um sistema de partículas interagentes é determinado univocamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, exceto por uma constante.*

ou seja, determinada a densidade de estado fundamental do sistema de muitos elétrons é possível conhecer todas as suas propriedades; salvo que, o hamiltoniano também é definido.

$$E = E[\rho_0] \quad (2.33)$$

Teorema 2. *Podem ser definidos um funcional universal para a energia $E[\rho]$ em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e, para um dado potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, esse funcional tem um mínimo global na densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.*

garantindo que a energia do estado fundamental tem propriedade variável.

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.34)$$

2.7 O MÉTODO DE KOHN-SHAM

A aproximação de Kohn-Sham, também chamada de Ansatz de Kohn-Sham, parte do princípio de que a densidade de estados de um sistema de partículas interagente é a mesma de um sistema de partículas não interagentes. Assim, a energia ($E_{KS}[\rho]$) dada com um funcional de densidade eletrônica podê ser escrito como:

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] + U_{xc}[\rho], \quad (2.35)$$

sendo que:

$$U_{xc}[\rho] = U_{ee} - U_o[\rho] + T[\rho] - T_o[\rho] \quad (2.36)$$

onde os termos da equação(2.35) representam:

- $T_o[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes;
- $U_o[\rho]$ é a energia potencial de um sistema de elétrons não interagentes;
- $U_{xc}[\rho]$ é o termo de troca e correlação da energia cinética e potencial, conhecida como energia de troca-correlação.

Essa foi então a grande sacada nessa equação no termo de energia de troca-correlação. Portanto, tem-se um uma relação para partículas não interagentes apresentam efeitos da interação de muitos corpos, caracterizando uma equação exata. Após realizada uma minimização da equação (2.35) de funcional, obtemos a equação de Kohn-Sham:

$$\left[\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + U_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.37)$$

sendo U_{ef} trata-se do potencial efetivo do sistema, e é definido por:

$$U_{ef}(\vec{r}) = U_{ext}(\vec{r}) + U_{xc}(\vec{r}), \quad (2.38)$$

onde U_{xc} é o potencial de troca-correlação, espeitando a equação 2.36.

Nesse sistema de partículas independentes, a densidade eletrônica é dada em função de orbitais eletrônicos de Kohn-Sham, que são as funções de onda de um conjunto de elétrons não interagentes com densidade que pode ser encontrada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.39)$$

Os cientistas analisaram que determinar a energia cinética de forma exata não era possível através de uma funcional explícito. Assim, redobram atenção acerca do cálculo da parte possível da energia cinética real exata, e o restante, menor parte do cálculo, trataram por meio de aproximação. Podemos escrever a energia cinética exata em sistemas não-interagentes, com densidade de um sistema interagente como:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_s | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle \quad (2.40)$$

Sistemas de partículas não-interagentes apresentam energia cinética diferentes de sistemas interagentes, mesmo se eles apresentem a mesma densidade eletrônica, pois se tratam de situações e comportamentos distintos. Pensando nisso, Kohn e Sham propuseram separar o funcional F_{HK} . Onde:

$$F_{HK} = T[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (2.41)$$

onde funcional universal é F_{HK} , $T[\rho]$ contem as participações de cada elemento para composição da energia cinética, $E_{Hartree}[\rho]$ trata da interação coulombiana clássica, e a $E_{ncl}[\rho]$ é a parte não-clássica, devido efeitos de troca e correlação. Desses termos, apenas conhecemos $E_{Hartree}[\rho]$. Assim, entram as contribuições de Kohn-Sham a partir dessa equação 2.41.

$$F_{HK} = T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.42)$$

onde E_{xc} é a energia de troca e correlação.

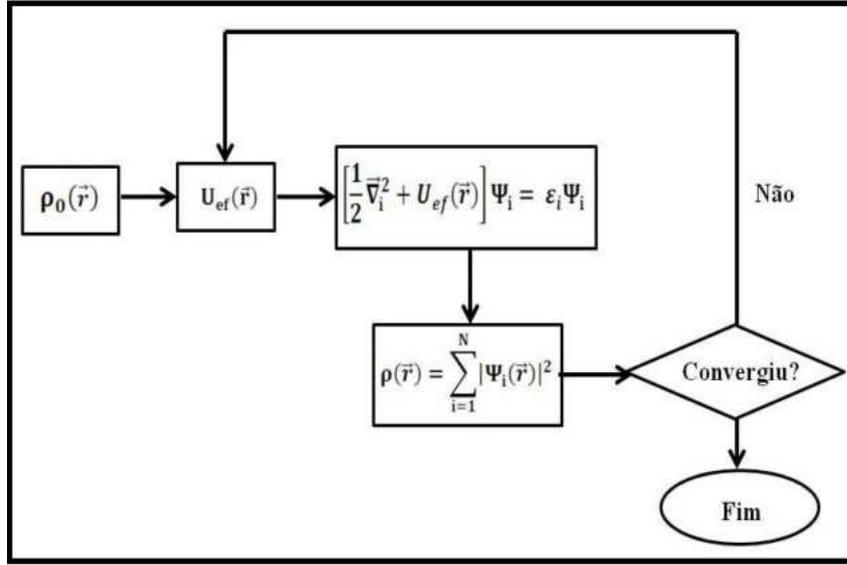
Dessa forma, a equação de Kohn-Sham pode ser resolvida seguindo as orientações do diagrama mostrado na figura 7.

Seguindo o esquema, nota-se que para iniciar o ciclo é preciso ser determinada uma densidade inicial ρ_0 do sistema em questão. Essa densidade pode ser qualquer uma, dependendo da situação que se quer estudar.

2.7.1 Equações de Kohn-Sham

Ainda era necessário, para Kohn e Sham, descobrir como determinar unicamente os orbitais no sistema não-interagentes. Isto é, era necessário definir o potencial de

Figura 7 – Representação esquemática da rotina auto-consistente para resolução da equação de Kohn-Sham.



Kohn-Sham v_s , onde para isso, a função de onda Ψ_s deveria ser igual a um único determinante de Slater, e obtivesse a mesma densidade eletrônica do sistema real interagente (NASCIMENTO, 2015). Assim, a energia do sistema real pode ser escrito em termos:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.43)$$

explicitando os termos, temos que:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r, \quad (2.44)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \langle \Psi_s | \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \int |\Psi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 d^3r d^3r' \\ & + E_{xc}[\rho] + \sum_i \int v(\vec{r}) |\Psi_i(\vec{r})|^2 d^3r. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Notamos então que o único termo que não possui forma explícita é E_{xc} . O potencial externo $v(\vec{r})$ é conhecido, esse potencial é igual a atração elétron-núcleo, em sistemas poliatômicos, isto é,

$$U_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.46)$$

onde índice A está associando aos núcleos e o i aos elétrons. O mesmo é resolvido pelo método variacional, para minimizarmos a energia. Assim, quando a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ sofre pequenas variações, $\delta E[\rho]$ é igual a zero e $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ será igual a N .

Utilizando-se do método dos multiplicadores de Lagrange, percebe-se que o problema pode ser solucionado se for encontrado os extremos da Lagrangeana $L[\psi_i(\vec{r})]$ dada da seguinte forma:

$$L[\psi_i] = E[\rho] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad (2.47)$$

onde ϵ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange e $E[\rho]$ é o funcional de ψ_i . Para minimizar a energia $E[\rho]$ é necessário que

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0, \quad (2.48)$$

incorporando a equação 2.45 para $E[\rho]$ em 2.47, e derivando-o em relação a ψ_i^* , obtemos:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.49)$$

ou

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.50)$$

Kohn e Sham, tratando um sistema não-interagente, pressupôs que o Hamiltoniano eletrônico considerando todas as partículas,

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N v_s(\vec{r}), \quad (2.51)$$

onde o Hamiltoniano para um elétron pode ser representando da seguinte forma:

$$\hat{h}_s = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}). \quad (2.52)$$

Assim, podemos obter os orbitais da equação de autovalores para um sistema de um elétron será dada por:

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.53)$$

Dessa forma, se compararmos os resultados encontrados através das equações 2.50 e 2.53, nota-se que o potencial efetivo $v_{ef}(\vec{r})$ é igual ao potencial de Kohn-Sham $v_s(\vec{r})$, pois apresentam expressões idênticas, ou seja,

$$v_s(\vec{r}) = v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.54)$$

onde

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (2.55)$$

sendo $v_{xc}(\vec{r})$ o potencial de troca e correlação.

As equações 2.49 e 2.50 são chamadas de equações de Kohn-Sham, obtidas de forma exata, não sendo parametrizada em nenhum momento. As mesmas devem ser resolvidas de forma da autoconsistente (considera-se as interações entre os pares de elétrons do sistema, supõe que o potencial que age sobre cada elétron é devido 1) aos núcleos e 2) à distribuição de carga média dos outros elétrons.). Se nós substituirmos a equação 2.49 ou 2.50 na equação 2.45 da energia total, obtemos uma equação em função de ε_i

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (2.56)$$

onde

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i &= \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \left[v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \right| \psi_i \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \left[v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r}) \right] \right| \psi_i \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right| \psi_i \right\rangle \\ &= T_{KS}[\rho] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r. \end{aligned} \quad (2.57)$$

A energia não é obtida apenas através da soma das energias dos orbitais ε_i , que pressupõem um sistema auxiliar de partículas não-interagentes, como induz a equação 2.59. Apenas a densidade possui um significado físico nas equações de Kohn-Sham. Assim, os autovalores de Kohn-Sham se assemelham semiquantitativamente do comportamento da energia real.

Então, quando determinamos o funcional de troca e correlação podemos conhecer a densidade eletrônica referente ao sistema e conseqüentemente as soluções da equação de Schrödinger. A eficácia encontrada devido da DFT juntamente com as equações de Kohn-Sham, se relacionam com o potencial de troca e correlação $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ aproximado do sistema estudado. Assim, foram desenvolvidas várias aproximações para esse potencial a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA), são as mais utilizadas quando se trata de cálculos referentes a estrutura eletrônica.

2.8 FUNCIONAL DE TROCA-CORRELAÇÃO

A DFT é considerada exata de acordo com o seu formalismo, mas o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não apresenta uma forma definida conhecida. Entendi-se que não tem relação com termos clássicos, energia cinética residual do sistema interagente, a energia de troca e a energia de correlação coulombiana. Para solucionar esse problema, algumas aproximações foram desenvolvidas e serão abordadas a seguir.

2.8.1 Aproximação da Densidade Local (LDA - Local Density Approximation)

A Aproximação da Densidade Local (do inglês, *Local Density Approximation*, LDA) é a aproximação mais simples para se determinar o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Nesta situação, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é considerada um gás de elétrons uniforme e constante em todo o espaço. Logo tal aproximação LDA é útil em sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente, a energia $E_{xc}[\rho]$ é dada pelo seguinte funcional

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3 r, \quad (2.58)$$

onde $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ trata da energia de troca e correlação por elétron de gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$. O número de elétrons por unidade de volume é constante e diferente de zero. Se derivarmos a equação 2.57 em relação a $\rho(\vec{r})$ obtemos:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} = \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.59)$$

As equações 2.58 e 2.59 são as observações de Kohn e Sham com aproximações para E_{xc} e V_{xc} nas equações 2.45 e 2.49, formulando assim o método da aproximação de densidade local. A energia de troca e correlação ϵ_{xc}^{LDA} pode ser reproduzida por contribuições da energia de troca ϵ_x^{LDA} e energia de correlação ϵ_c^{LDA} da seguinte forma:

$$\epsilon_{xc}^{LDA} = \epsilon_x^{LDA} + \epsilon_c^{LDA} \quad (2.60)$$

A energia de troca pode ser adquirido através do operador de Hartree:

$$\epsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.61)$$

Já o termo de correlação não é determinado, mesmo para um gás de elétrons homogêneo. Zunger e Perdew (PERDEW; MCMULLEN; ZUNGER, 1981) parametrizaram

esses funcionais, em busca de traçar um modelo que se aproximasse dos resultados experimentais, simulando com o método de Monte Carlo Quântico para sistema homogêneo, publicado por Cerpeley e Alder, obtendo os seguintes resultados (em unidade Hartree):

$$\epsilon_c^{LDA}(\rho) = \begin{cases} -1432/(1 + 1.9529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.62)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz e encaixado via parametrização, podendo ser considerado como a distância média entre elétrons do sistema auxiliar, buscando tomar um custo computacional mais baixo com uma interpretação mais simples, como

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3} \quad (2.63)$$

Para cálculos estruturas de banda e energias totais em sólidos tal forma densidade eletrônica é extremamente satisfatório.

2.8.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) trata-se do gradiente de densidade eletrônica $[\nabla\rho(\vec{r})]$ no integrando da expressão de energia de troca e correlação E_{xc} , sendo uma melhoria a aproximação LDA. Portanto a densidade eletrônica não se refere mais a uma constante sobre todo o espaço, sendo considerado uma gás de elétrons não-uniforme, e o gradiente presente na função representa essa variação. Tão energia pode ser dada como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}[\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})] d^3r \quad (2.64)$$

onde ρ^α e ρ^β são as densidades referentes aos spins α e β . São varias propostas de dependência explícitas, tanto do gradiente da densidade quanto da densidade que compõe o integrando f_{xc} . Na realidade, E_{xc}^{GGA} é geralmente exposto como:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.65)$$

A soluções de E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são encontradas de maneira independente e necessitam de manipulação matemática complexa, porém, tal método reproduz resultados satisfatório, pois consideram as condições de contorno obedecidas pelos funcionais.

O termo de troca E_x^{GGA} não apresenta uma teoria na construção desses funcionais, a mesma foi fundamentada por dados obtidos experimentalmente. O mesmo pode ser escrito da seguinte maneira:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int f_{xc}(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d^3r \quad (2.66)$$

O argumento da função f_{xc} é o gradiente da densidade reduzida para o spin σ

$$s_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.67)$$

onde s_{σ} é considerado como um parâmetro para detectar seu comportamento inhomôgeo.

Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Os cientistas Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), apresentaram uma melhoria simplificada no formalismo para o funcional de troca e correlação na aproximação GGA, da onde consideramos constantes fundamentais os parâmetros da função característica do gradiente. Neste caso, a função numérica semilocal é não-empírica. Dessa forma, $f_s(s) = f_x^{PBE}(s)$ e portanto,

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.68)$$

onde $\mu = 0,21951$ e $\kappa = 0,804$, com s dado pela equação $s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2\kappa_F \rho(\vec{r})}$ e $k_F = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}$.

A energia de correlação E_c^{PBE} é representada da seguinte maneira:

$$E_c^{PBE}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] = \int \rho [\varepsilon_c(r_s, \varsigma) + H^{PBE}(r_s, \varsigma, t)] d^3r \quad (2.69)$$

onde

$$r_s = (3/4\pi\rho(\vec{r}))^{1/3},$$

$$\varsigma = (\rho^{\alpha} - \rho^{\beta})/\rho,$$

$$t = |\nabla \rho(\vec{r})|/2k_s \Phi \rho,$$

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2},$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right],$$

$$H^{PBE} = \gamma\Phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right],$$

sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{-\varepsilon_c^{hom}/\gamma\Phi^3\} - 1]^{-1},$$

onde $\gamma = 0,031091$, $\beta = 0,066725$ e o gradiente s e t são indicadores da taxa de variação de $\rho(\vec{r})$ na escala de comprimento de onda de Fermi local $2\pi/k_F$ e do comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local $1/k_s$.

2.9 CÁLCULO DE FÔNONS E DENSIDADE DE FÔNONS

A teoria para fônons, ou vibrações de rede, é de fundamental importância para interpretar a dinâmica da rede do sistema e assim extrair as propriedades físicas em termos de fônons: infravermelho, Raman e espectro de dispersão de fônons; calor específico; expansão térmica e condução de calor; interações elétron-fônons; resistividade e supercondutividade; etc..

Várias aproximações são realizadas para chegar à descrição do fônons das vibrações de rede. Presume-se que a posição de equilíbrio média de cada elétron, é um local da rede de Bravais R_i . Também considerar que a amplitude dos deslocamentos do átomo é pequena em comparação com as distâncias entre átomos. Os fônons são a quantidade do campo de deslocamento iônico que descrevem o som clássico; eles funcionam de maneira semelhante aos fótons, a quantidade de campo de radiação que descreve a luz clássica.

As propriedades dos fônons podem ser descritas usando uma aproximação harmônica baseada no conhecimento de apenas uma quantidade fundamental, a matriz das constantes de força (MOREIRA *et al.*, 2015):

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(\vec{R}) \partial u_\nu(\vec{R}')}, \quad (2.70)$$

com $u = 0$.

As equações clássicas de movimento podem ser escritas como um problema de autovalor (FLUBACHER; LEADBETTER; MORRISON, 1959). Cada deslocamento atômico é descrito na forma de onda plana:

$$u(\vec{R}, t) = \varepsilon e^{i(\vec{k}\vec{R} - \omega(\vec{k})t)} \quad (2.71)$$

onde o vetor de polarização de cada modo, $\boldsymbol{\varepsilon}$, é um vetor próprio com a dimensão de $3N$ do problema do autovalor:

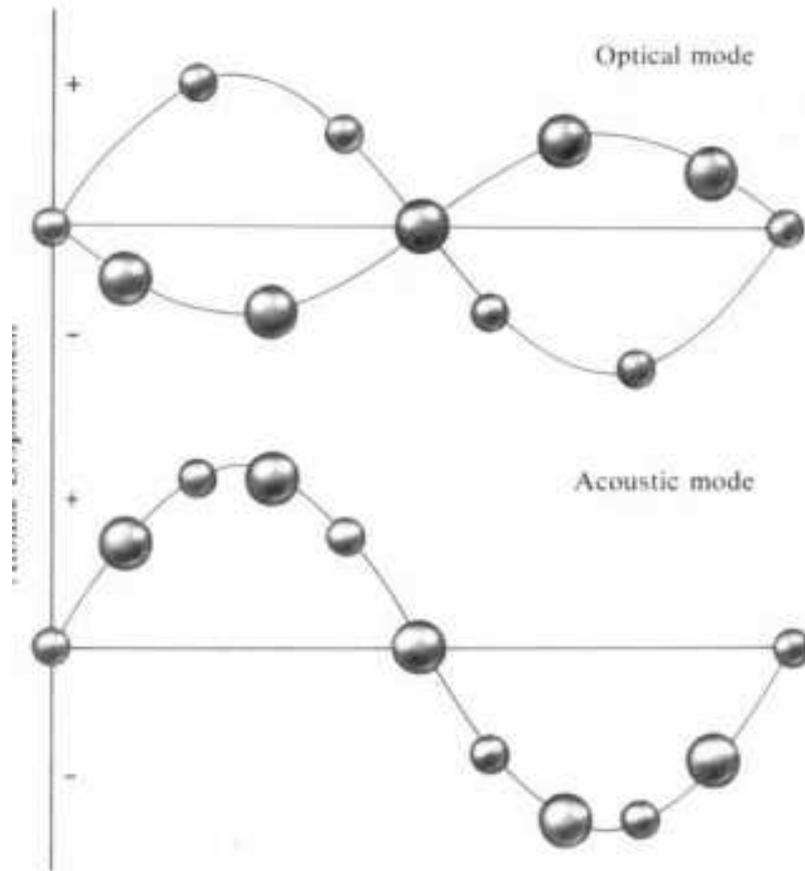
$$M\omega(\vec{k})^2\boldsymbol{\varepsilon} = D(\vec{k})\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.72)$$

A dependência da frequência, ω , no vetor de onda é conhecido como a dispersão de fônons, que apresenta o ramo acústico e ramo óptico. Cada rede sempre possui três modos acústicos. Sua relação de dispersão em valores pequenos (perto do ponto Gama Γ) é linear, o que é característico das ondas sonoras. Se existem N átomos na célula primitiva, a relação de dispersão possui $3N$ ramos, sendo 3 ramos acústicos e $3N - 3$ ramos ópticos. Os modos vibracionais, $3N - 3$, modos ópticos, numa rede de Bravais caracterizam-se por apresentarem comprimento de onda longa em cristais podendo assim interagir com a radiação eletromagnética e, portanto, são responsáveis por grande parte do comportamento óptico característicos desses cristais (ASHCROFT; MERMIN, 2010). Cada ramo um determinado número de modos que depende do número de graus de liberdade dos átomos. A caracterização simplística de ramos acústicos e ópticos seria: todos os elétrons em uma célula primitiva movem-se essencialmente em fase acústica e a dinâmica é determinada pela interação entre células; um modo óptico é aquele onde os íons exibem um modo de vibração molecular que é ampliada em uma faixa de frequência devido as interações interatômicas. No caso de redes tridimensionais, temos modos longitudinais acústicos (LA) e transversais acústicos (TA) e modos longitudinais ópticos (LO) e transversais ópticos (TO). Os fônons ópticos longitudinais produzem polarização na rede caso apresente átomos de cargas diferentes, onde os fônons LO tem energia maior que fônons TO em $k \rightarrow 0$. Também se tem energia dos fônons LA > energia fônons TA, porque módulos de rigidez do material são menores que módulos elásticos de compressão, normalmente.

Uma forma de classificar as vibrações da rede é baseada na relação entre a orientação do vetor de polarização, $\boldsymbol{\varepsilon}$, e a direção de propagação, \vec{k} . É possível escolher três soluções para um determinado \vec{k} , de modo que um ramo (longitudinal) é polarizado ao longo da direção de propagação e os outros dois ramos (transversais) são polarizados perpendicular a esta direção.

As vibrações de comprimento de onda longo em materiais polares merecem uma atenção especial. O caráter de longo alcance das forças Coulombianas dá origem a campos elétricos macroscópicos para fônons de óptica longitudinal (LO) no ponto Γ em semicondutores e isolantes. A junção entre os fônons longitudinais e o campo elétrico não

Figura 8 – Ondas transversal óptica e acústica numa cadeia linear diatômica, mostrando o deslocamento dos átomos para dois modos com o mesmo comprimento de onda.



periódico dá origem à divisão LO/TO no ponto Γ . O valor da divisão determinado pela constante dielétrica estática do cristal e pela carga efetiva nascida dos elétrons (BARONI *et al.*, 2001).

As propriedades termodinâmicas dos cristais podem ser avaliadas de forma direta com base nos conhecimentos das frequências de fônons em toda a zona de Brillouin. Estes resultados quasi-harmonicos são bem precisos a temperaturas moderadas e suscetíveis a pequenas correções para propriedades de transição de fase que podem ser encontradas a temperaturas tão altas, como 1000 – 2000K.

2.9.1 Densidade de Estado de Fônons

A densidade de estados de Fônons é definida da mesma maneira que a densidade eletrônica de estados (DOS). A integral sobre a zona de Brillouin passa por todos as bandas de fônons $3N$, onde número de átomos na célula é dada por N . Existem duas formas convencionais de normalização da DOS de fônons. Ou pode ser normalizada para N ou

para o número total de modos de vibração, $3N$.

A densidade parcial de estados de fônons é determinada como uma contribuição do átomo dado para toda a DOS de fônons. Esta é uma concepção útil que permite entender a natureza de vários ramos no espectro de fônons. A contribuição para a densidade parcial de estados no átomo i , de cada banda de fônons, é avaliada através:

$$N_i(E) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} |e_j(i)|^2 \delta(E - E_n(\vec{k})) \quad (2.73)$$

onde e_j é o autovetor (normalizado ao comprimento da unidade) associado ao modo de energia E_j . A densidade parcial de estado é obtida por cima dessas contribuições sobre todas as bandas de fônons. Por determinação, toda a vibração da DOS parcial corresponde ao real DOS de fônons.

2.9.2 Cálculos Termodinâmicos

Os resultados de um cálculo de espectro de fônons podem ser utilizados para determinar energia (E), entropia (S), energia livre (F), entalpia (H), capacidade térmica da rede (C_V) em funções da temperatura. As contribuições vibracionais para as propriedades termodinâmicas são avaliadas para calcular E , S , F , H e C_V a temperaturas finitas. Os resultados dos cálculos termodinâmicos podem ser visualizados pelo CASTEP.

Baseado no trabalho de Baroni *et al.* (2001), a dependência de temperatura da energia é dada por:

$$E(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} F(\omega) d\omega \quad (2.74)$$

onde E_{zp} é a energia no ponto zero, k_B é a constante de Boltzmann, \hbar é a constante de Planck e $F(\omega)$ é a densidade de estados de fônons. E_{zp} pode ser avaliado como:

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \int F(\omega) \hbar\omega d\omega \quad (2.75)$$

A contribuição vibracional para a energia livre F , é expressa:

$$F(T) = E_{tot} + E_{zp} + k_B T \int F(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega \quad (2.76)$$

A contribuição dada para entropia é obtida da seguinte forma:

$$S(T) = k_B \left[\int \frac{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} F(\omega) d\omega - \int F(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega \right] \quad (2.77)$$

A contribuição da rede para a capacidade térmica, C_V , é:

$$C_V(T) = k_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} F(\omega) d\omega \quad (2.78)$$

Os dados experimentais sobre capacidade térmica se baseia na comparação da capacidade térmica real com a prevista pelo modelo de Debye. Isso nos leva ao conceito da temperatura de Debye dependente da temperatura, $\Theta_D(T)$. A capacidade térmica no modelo de Debye é dada (ASHCROFT; MERMIN, 2010):

$$C_V^D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.79)$$

onde N é o número de átomos por célula. Assim, o valor da temperatura de Debye (Θ_D), a uma dada temperatura (T), é obtido calculando a capacidade térmica real, equação 2.78, depois através da equação 2.79 para determinar a Θ_D .

3 METODOLOGIA

Para avançar na pesquisa realizado neste trabalho utilizamos simulações computacionais através do Software *Materials Studio*, desenvolvido e distribuído pela empresa *Accelrys*[®] (atualmente BIOVIA). Como nosso intuito é trabalhar com um cristal, faremos uso de sua ferramenta mais apropriada para essa situação que é o **CASTEP**.

3.1 SOFTWARE

O *Materials Studio* concilia vários módulos usados para determinar as propriedades dos materiais estudados, por meios matemáticos, como: estruturais, eletrônicas, vibracionais, conformacionais e ópticas. A empresa desenvolvedora deste programa é especializada em software na área de pesquisa focada em simulação molecular, bioinformática, química computacional e mecânica quântica.

Desenvolvido na Theory of Condensed Matter Group da Cambridge University, Reino Unido, embasa-se na DFT para emular as propriedades dos sólidos, interfaces e superfícies. Tem-se como base o métodos pseudopotenciais de onda plana total, onde prediz propriedades e constantes, estruturas, geometria molecular, estruturas de banda, densidade de carga e funções de onda e propriedades ópticas.

Este programa nos permite realizar os cálculos das propriedades dos mais variados materiais como, polímeros, cristais, nanotubos, cerâmicas, metais e assim por diante.

Neste trabalho fizemos usos dos módulo **CASTEP** (NETO, 2015)(analisa a estrutura através de realização de otimizações moleculares, além de determinar diversas propriedades importantes na caracterização do material) que baseia-se como princípio teórico na DFT (tratado anteriormente).

O **CASTEP** fundamenta-se em mecânica quântica criado para análises de materiais que respeitam os termos de Estado Sólido. Ele aplica DFT no método pseudopotencial de onda plana, permitindo cálculos baseados em mecânica quântica para explorar as propriedades de cristais e superfícies de materiais como semicondutores, cerâmica, metais, minerais e outros.

Podemos obter conhecimento a respeito de estudos da química de superfície, propriedades estruturais, a estrutura de banda, a densidade de estados e propriedades ópticas, tudo isso através desse módulo (ZHANG; ZHANG, 2014). Além disso, podem ser

calculadas pelo CASTEP (dispersão de fônons, densidade total e propriedades termodinâmicas) as propriedades vibracionais dos sólidos baseando na metodologia de resposta linear.

Afim de encontrar propriedades de cristais e substâncias oriundos do estado sólido, o módulo CASTEP permite realiza cálculos de primeiros-princípios da mecânica quântica. Ele pode efetuar diversas tarefas diferentes:

- Otimização geométrica
- Dinâmica molecular
- Propriedades
- Cálculo de energia de ponto único
- Cálculo de constantes elásticas
- Pesquisa de estado de transição
- Confirmação de estado de transição

Podendo também se beneficiar da tarefa “adição”, onde permite recomeçar um trabalho finalizado para calcular propriedades que não foram calculados na execução original.

Algumas etapas devem ser seguidas na utilização de um cálculo no CASTEP, repetindo a seguinte forma:

- Estrutura definitiva: deve ser definido um documento atômico 3D periódico contendo o sistema de seu interesse. São várias formas de preparar uma estrutura:
 - Estruturas periódica (construção de cristais, superfícies e nanotubos);
 - Estruturas existentes podem se modificar;
 - Estruturas podem ser importadas de um arquivos de estruturas existentes;

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo iremos apresentar as propriedades termodinâmicas do cristal orgânico pentaceno ($C_{22}H_{14}$), determinadas através de cálculos *ab initio* respeitando o formalismo da teoria do funcional da densidade nas aproximações LDA e GGA conforme o código CASTEP. Iremos discorrer sobre os resultados obtidos nos quais, primeiramente, realizamos a otimização da geometria da célula unitária e compararmos com os dados experimentais.

Nossa molécula foi montada baseada no trabalho de Jurchescu (2006), onde o cristal pentaceno possui os três eixos cristalográficos e os ângulos entre os eixos diferentes entre si, caracterizando-se como um sistema triclinico, com quatro moléculas na célula unitária, onde seus parâmetros de rede correspondentes $a = 6.27520\text{Å}$, $b = 9.44345\text{Å}$ e $c = 15.7394\text{Å}$; com ângulos característicos do cristal $\alpha = 76.4340^\circ$, $\beta = 87.5850^\circ$ e $\gamma = 84.7070^\circ$; apresenta um volume $V = 688.722\text{Å}^3$; composto por 72 por célula unitária na sua composição.

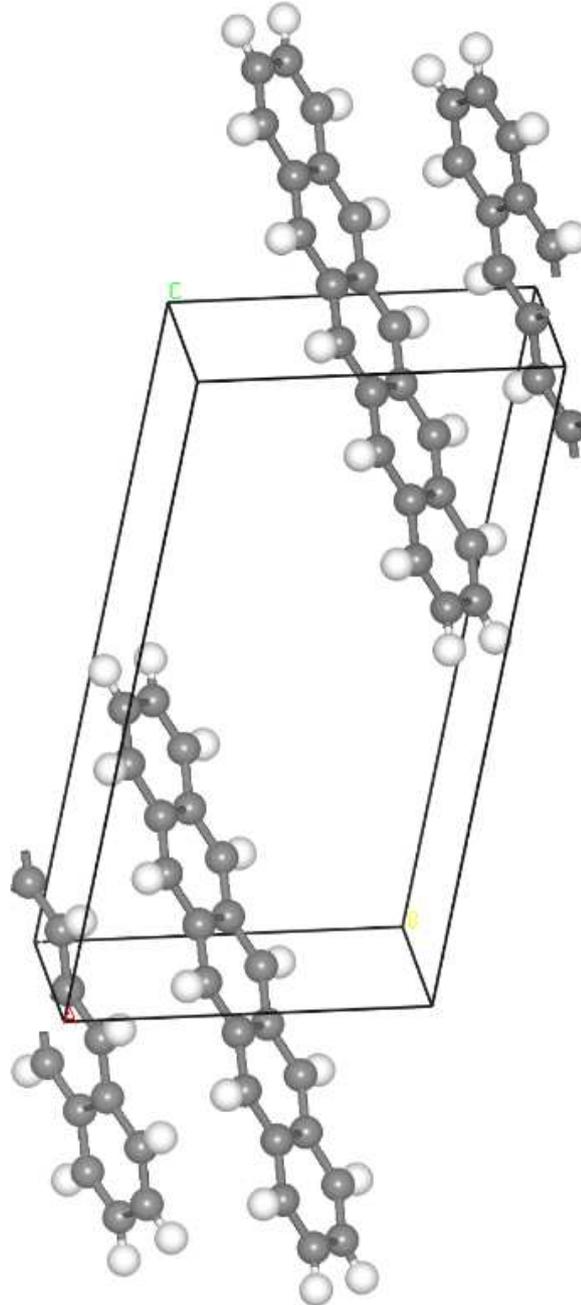
O pentaceno, como já foi mencionado neste trabalho, é composto por 5 (cinco) anéis de benzeno. A modelagem realizada no *software* CASTEP resultou na figura 9.

4.1 OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA

Para o pentaceno foram realizadas, operando o CASTEP, uma aproximação do gradiente generalizado (GGA) para gerar o termo da energia de troca-correlação, faz-se necessário a utilização do funcional de Burke-Ernzerhof (PBE) no cálculo da aproximação GGA. Sustentado nos limites de convergência para energia por átomo de $5 \times 10^{-6} eV/átomo$, força iônica máxima de $10^{-2} eV/\text{Å}$, tolerância máxima de deslocamento $5 \times 10^{-4} \text{Å}$, componente de estresse máximo de $2 \times 10^{-2} GPa$, interações máximas de 300 e qualidade ultra-fino.

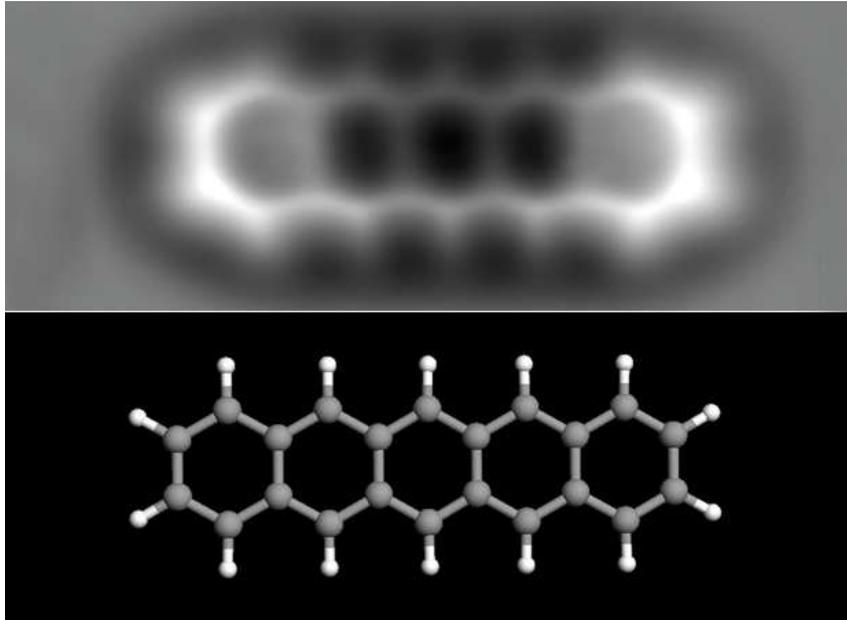
Na tabela 1 expõe os parâmetros de rede, como também os volumes das células unitárias para a otimização do pentaceno ($C_{44}H_{28}$) realizada na aproximação GGA-PBE, com intuito de encontramos as propriedades termodinâmicas e vibracionais, bem como os valores experimentais para análise apoiado na Jurchescu (2006). Os cálculos da aproximação GGA em geral apresentam maiores parâmetros de rede que na aproximação LDA e dos dados obtidos por raio-X, tornando assim plausível os valores obtidos referente ao material de estudo. Os funcionais de troca-correlação GGA tendem a menosprezar as

Figura 9 – A célula unitária do pentaceno triclinico criada com base nos parâmetros cristalográficos realizadas sobre o pentaceno(JURCHESCU, 2006), no qual foi otimizada e investigada suas propriedades.



forças interatômicas, resultando numa elevação nos parâmetros de rede. Para o cálculo GGA usando pseudopotencial em norma conservada apresenta uma concordância com os dados experimentais para comparação, onde o parâmetro b é maior do que a medição experimental em 19.43%, e 29,98% maior que o volume da célula unitária. Porém, obtemos resultados acordados com os dados experimentais para os parâmetros a e c . Vale salientar que o cálculo foi realizado sobre uma qualidade coarse (“grosseira”), com uma energia de

Figura 10 – Imagem obtida por fotografia da do pentaceno por Raio-X como também (abaixo) retrata o esquema da molécula com seus cinco anéis de benzeno.



corde de $750eV$, como proposto pelo programa - a variação dos resultados obtidos podem ser provenientes da qualidade do cálculo, justificando assim algumas discrepâncias nos valores encontrados. Por se tratar de um sistema cristalino triclinico, os parâmetros de rede são diferentes entre si, e o grupo espacial a que pertence leva a uma baixa simetria, determinando o aumento do custo computacional como ilustra os valores da tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de estrutura para o pentaceno ($C_{44}H_{28}$) fundamentado na aproximação realizada com o DFT GGA-PBE. Os dados experimentais foram são expostos para comparação (JURCHESCU, 2006). Vale salientar que os comprimentos (a ; b ; c) estão em Å , volume (V) em Å^3 e ângulos (α ; β ; γ) em graus

	a	b	c	α	β	γ	V
$C_{44}H_{28}$							
GGA	6.580294 (3.91%)	9.305343 (19.43%)	15.651319 (7.52%)	69.55647 (8.99%)	88.50952 (1.05%)	85.47631 (0.90%)	895.201 (29.98%)
Exp.	6.27520	7.79120	14.5564	76.4340	87.5850	84.7070	688.722

4.2 ESPECTRO DE FÔNONS E DENSIDADE DE ESTADOS DE FÔNONS

Após o processo de otimização da estrutura, realizamos os cálculos para obtenção das propriedades vibracionais, que é o princípio do nosso trabalho. Todo os cálculos foram

realizados baseado em pseudopotenciais de norma conservada e aproximação GGA.

Os limites de convergência, para uma energia de corte de $700eV$ e pseudopotencial norma conservada, aplicados foram: energia de convergência por átomo menor que $5 \times 10^{-5}eV/atomo$, força iônica máxima menor que $0,1eV/\text{Å}$, tolerância máxima de deslocamento $0,005\text{Å}$, componente de estresse máximo menor que $0,2GPa$, interações máximas de 1000 e qualidade coarse (grosseira).

As propriedades de fônons foram estudadas através de uma aproximação harmônica cuja vibração de rede é descrita no CASTEP pelo tensor:

$$D_{\mu\nu}(R-R') = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(R) \partial u_\nu(R')} \right]_{u=0}, \quad (4.1)$$

sendo que u remete ao deslocamento de um determinado átomo e E trata da energia total do sistema na aproximação harmônica. Cada deslocamento atômico é descrito na forma de ondas planas(MOREIRA *et al.*, 2015), isto quer dizer que

$$u(\vec{R}, t) = \varepsilon \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega(\vec{k})t)] \quad (4.2)$$

onde o vetor de polarização de cada modo (ε) é um autovetor, considerando uma dimensão 3N, do problema de autovalor:

$$M\omega(\vec{k})^2 \varepsilon = D(\vec{k})\varepsilon \quad (4.3)$$

A densidade de estados de fônons (ou vibracional) para uma dada banda n é definida por

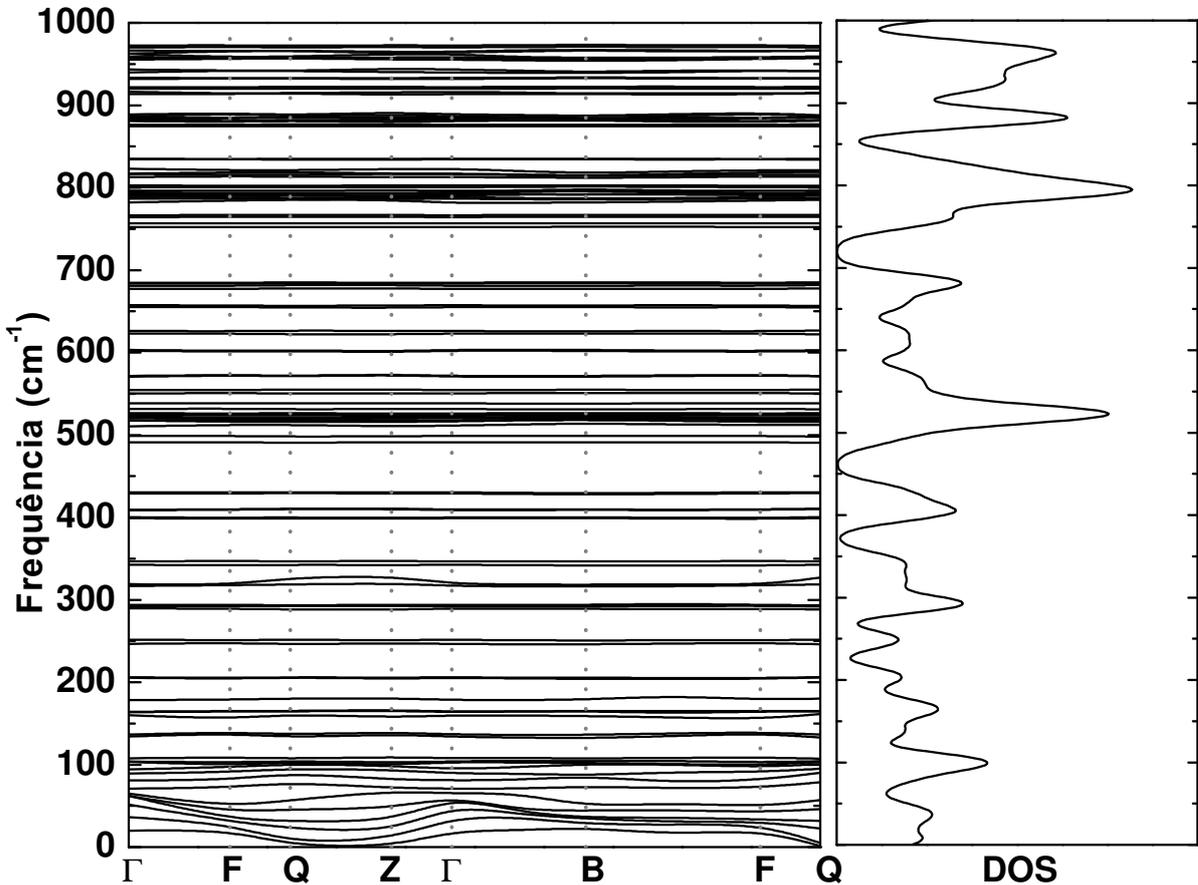
$$N_n(\omega) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta[\omega - \omega_n(\vec{k})], \quad (4.4)$$

onde $\omega_n(\vec{k})$ representa a dispersão da banda n , sendo a integral calculado sobre a primeira zona de Brillouin (BZ) (COUTINHO *et al.*, 2017).

As curvas de dispersão de fônons no decorrer de alguns pontos de simetria na BZ (painel esquerdo) e a densidade total de estados de fônons (painel direito) estão sintetizados na figura 11, mostrando a faixa de frequência de 0 a $1000cm^{-1}$. Sendo característico do material seu comportamento, aparentemente, constante em toda a faixa de frequência delimitada no gráfico, obtendo algumas intensificações em alguns pontos. No painel direito, representamos o espectro densidade de estados de fônons, os picos (gaps) estão relacionados aos modos correspondentes para cada região.

Para cada passo de interação auto-consistente, os parâmetros de minimização eletrônica executada sobre uma tolerância de convergência de energia por átomo de

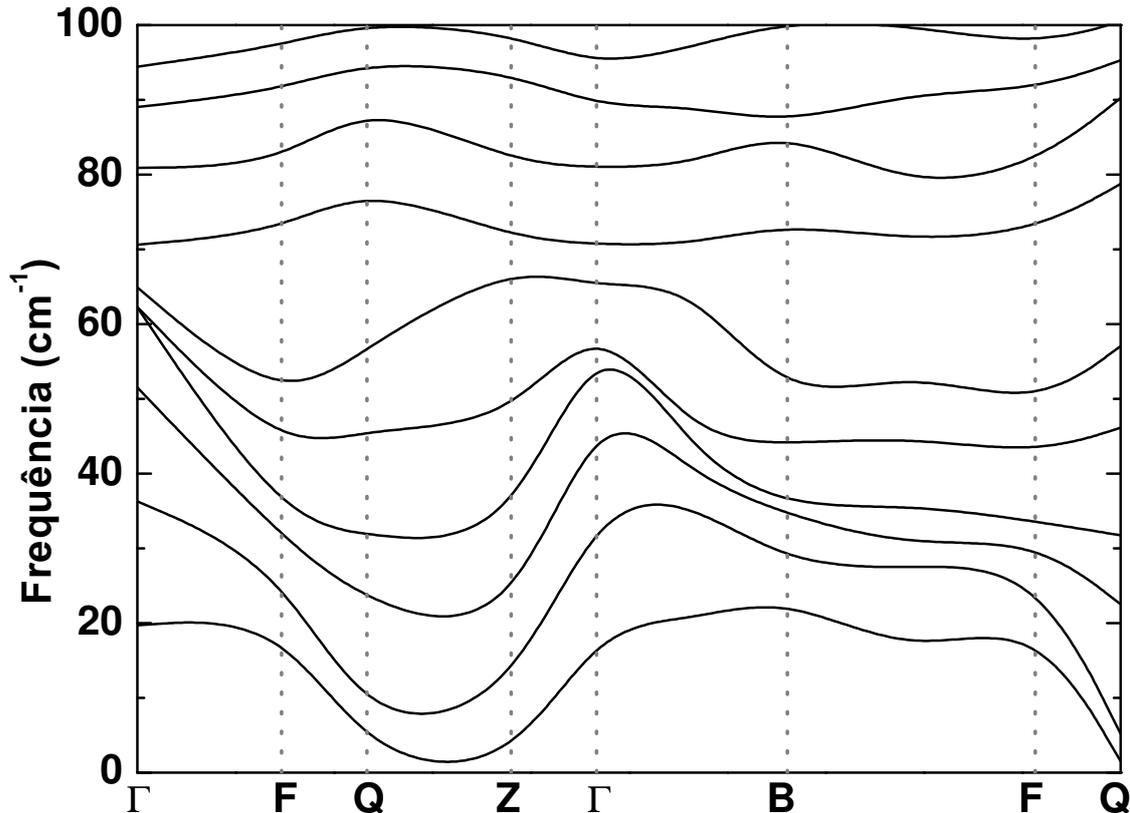
Figura 11 – Curvas de dispersão de Fônons (painel esquerdo) e a densidade de estados de Fônons (DOS)/ cm^{-1} (painel direito) de pentaceno ($C_{22}H_{14}$) ortorrômico na faixa de frequência de 0 a $1500cm^{-1}$, calculado usando os funcionais de correlação de permuta GGA-PBE.



$5 \times 10^{-5} eV/atomo$, como já tratado nessa secção, e apresentando um campo de convergência de 3 ciclos. Para representar os orbitais de Kohn-Sham foi adotado uma grupo de bases de onda plana, onde após análises de convergência do material, optamos por uma energia de corte de $700eV$.

Para uma melhor observação, foi realizada uma redefinição na figura 11 para ampliar uma área de interesse, que apresenta as curvas de dispersão de fônons ao longo de alguns pontos de alto simetria na primeira zona de Brillouin para o pentaceno triclínico no intervalo de frequência de 0 a $100cm^{-1}$. Podemos notar que a estrutura de fônons é estável uma vez que, através da zona de Brillouin, as frequências de fônons são positivas, a menos de uma banda de baixa frequência referente aos desvios da aproximação empregada.

Figura 12 – Ampliação da figura 11 para uma área de interesse ($0 - 100\text{cm}^{-1}$).

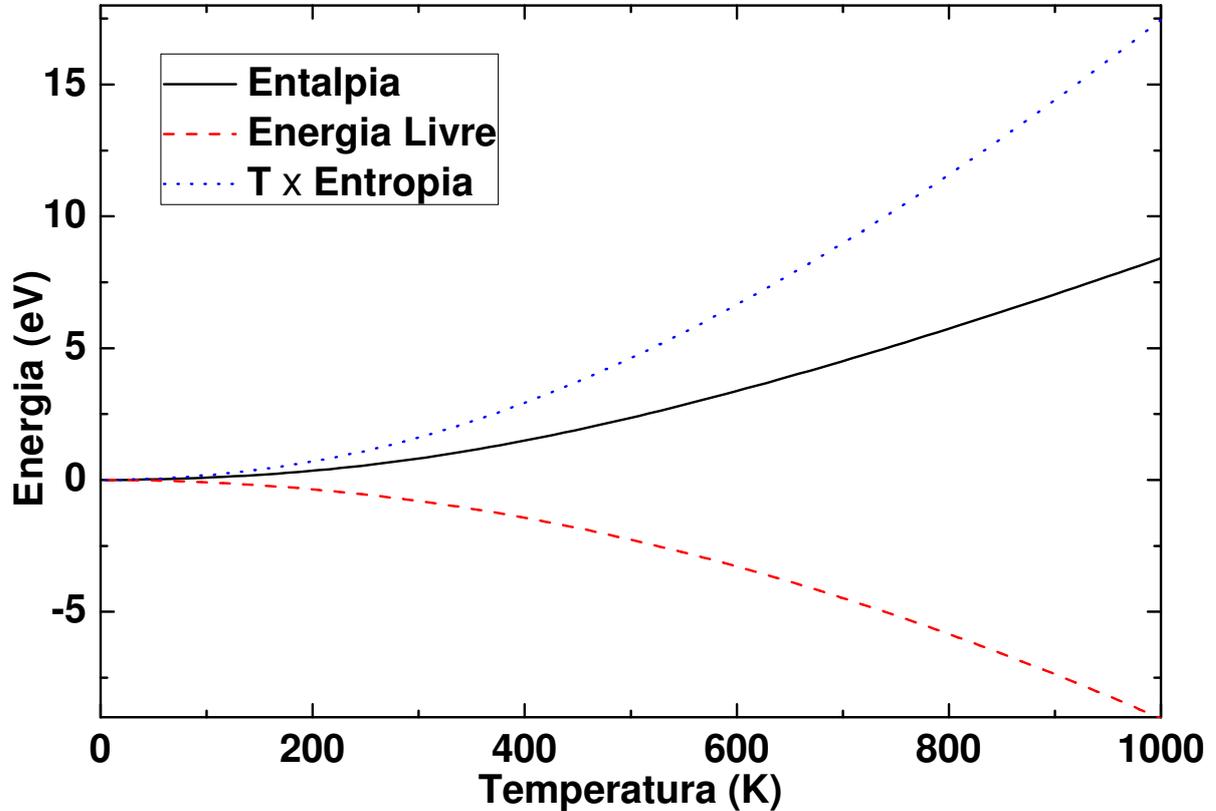


4.3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As propriedades termodinâmicas dos materiais estão rigorosamente associados com suas propriedades vibracionais, não apenas produzindo uma direção do comportamento apresentado na rede atômica, mas também detêm informações essenciais, características importantes para possíveis aplicações tecnológicas. É perceptível que o aumento da capacidade térmica resulta no aumento da temperatura, devido às vibrações térmicas dos fônons. Em situações de temperaturas elevadas ($T > 400\text{K}$) a capacidade térmica para volume constante C_V se equipara com o limite clássico deduzido por Dulong-Petit dado por $C_V = 3Nk_B$ (OLIVEIRA; JESUS, 2011). No entanto, para baixas temperaturas, C_V é proporcional a T^3 , embora a dependência da temperatura nas temperaturas intermediais é governada por vibrações detalhadas da rede atômica, cuja dependência pode ser definida com base em experimentos.

Os cálculos de fônons por DFT podem ser usados para determinar a entalpia (H), energia livre (F), o produto da temperatura pela entropia $TS = U - F$ (onde U é a energia interna do sistema) e a capacidade térmica da rede (C_V) como funções da

Figura 13 – Perfis da entalpia dos potenciais termodinâmicos calculados (preto: linha contínua), energia livre (vermelho: linha tracejada média) e entropia $\times T$ (azul: pequena linha tracejada), em função da temperatura, para o pentaceno.



temperatura (GONZE, 1995).

O *software* CASTEP calcula a energia eletrônica a zero Kelvin, cuja contribuição vibracional para as propriedades termodinâmicas são avaliadas para o cálculo de H , F , TS , C_V em temperaturas finitas.

Podemos mostrar então a relação de dependência entre a temperatura e os potenciais termodinâmicos.

A entalpia H é regida pela fórmula

$$H(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega, \quad (4.5)$$

onde E_{zp} é a energia vibracional no ponto zero, k_B é a constante de Boltzmann, \hbar é a constante de Planck e $N(\omega)$ é a densidade de estados de fônons (COUTINHO *et al.*, 2017).

A contribuição da vibração para a energia livre F do sistema é dada pela

expressão

$$F(T) = E_{tot} + E_{zp} + k_B T \int N(\omega) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] d\omega, \quad (4.6)$$

enquanto que o produto da temperatura com a entropia dada pelo termo $TS = U - F$, temos

$$TS(T) = k_B T \left[\int \frac{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1} N(\omega) d\omega - \int N(\omega) \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] d\omega \right]. \quad (4.7)$$

Para enfatizar a contribuição dos potenciais termodinâmicos, utilizaremos $TS(T)$ ao invés de $S(T)$. A expansão térmica desempenha um papel importante em um gás, menos em um líquido e muito menos em um sólido, e uma vez que estamos lidando com sólidos, em nossos cálculos, não consideramos a expansão térmica.

A capacidade térmica a volume constante (C_V), em função de T , foi calculada com pressão zero (MOREIRA *et al.*, 2015). A contribuição do comportamento apresentado pela rede para a C_V é

$$C_V(T) = k_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \exp \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) - 1 \right]^2} N(\omega) d\omega. \quad (4.8)$$

Conforme determinada pela equação 4.8, uma representação comum dos dados experimentais sobre a capacidade térmica baseia-se na comparação com a capacidade térmica real, conforme relatado pelo modelo de Debye

$$C_V^{Debye} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (4.9)$$

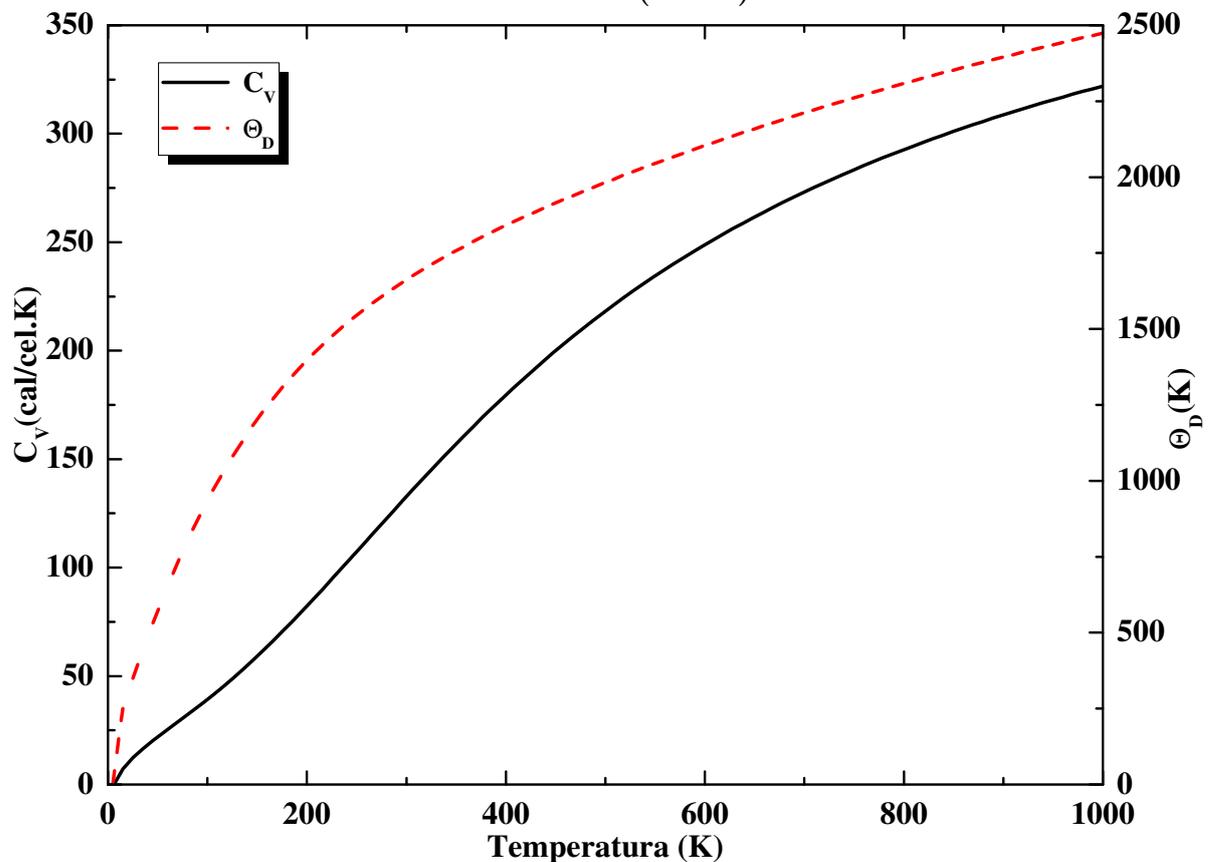
onde N é o número de átomos por célula. Além de que $x_D = \Theta_D/T$ com Θ_D é conhecido com a temperatura de Debye. Com isso, torna-se possível ter a concepção de que Θ_D depende da temperatura, cujo perfil pode ser obtido substituindo a capacidade térmica $C_V(T)$ estabelecido na equações 4.8 e 4.9.

A figura 13 apresenta o comportamento dos potenciais termodinâmicos calculados: entalpia, energia livre e do produto da temperatura com a entropia representada pelo termo $TS = U - F$, todas em função da temperatura (em K), para o pentaceno. Pode-se ver que a entalpia (preto: linha sólida) assume um comportamento quase linear em função da temperatura. A energia livre (vermelho: médio linha tracejada) diminuiu

mais rapidamente com à medida que a temperatura aumenta acima de $400K$. O termo TS (azul: pequena linha tracejada) aumenta exponencialmente em função da temperatura. Portanto, notamos a estabilidade energética com o aumento da temperatura para o nosso modelo do pentaceno triclínico.

Na figura 14, representamos a capacidade térmica de volume constante (C_V)(preta: linha sólida) em função da temperatura (em K) conforme obtida pela equação 4.8. Podemos notar que C_V aumenta à medida que a temperatura aumenta, atingindo o limite clássico de Dulong-Petit, a cima de $1000K$. Utilizando a escala no lado direito do gráfico da figura 14, também demonstramos o comportamento da temperatura de Debye (Θ_D)(vermelho: média linha tracejada) em relação a variação da temperatura (em K). Estes resultados podem ser comparados com resultados experimentais, ou utilizados para prever a estabilidade de fase para diferentes modificações estruturais.

Figura 14 – Capacidade térmica de volume constante C_V , baseada na equação 4.8, em função da temperatura (em K). Representação da dependência da temperatura de Debye $\theta_D(T)$ com a temperatura (em K).



5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, realizamos a otimização da geometria da molécula, para que se encontre no estado de menor energia, e extrairmos suas propriedades vibracionais, espectro de fônons e densidade de estados de fônons, além das propriedades termodinâmicas, baseados nos cálculos da DFT.

Os parâmetros estruturais do pentaceno, calculados após a otimização geométrica, mostram uma boa concordância com os valores teóricos experimentais (JURCHESCU, 2006). A aproximação GGA exagera nos parâmetros de rede do pentaceno, por não considerar as interações interatômicas, resultando em valores obtidos com uma certa discrepância quando comparada aos valores teóricos. Resultados aceitáveis das estimativas GGA para o pentaceno, usando pseudopotenciais em norma conservada e numa qualidade grosseira, tenha uma comparação de acordo com os dados preestabelecidos.

Para obtermos suas propriedades vibratórias, baseamos na teoria do funcional da densidade (DFT) - cálculos de resposta linear. Em relação a dispersão de fônons, a principal característica de suas curvas é a presença uma certa regularidade quando observado todo o espectro, caracterizando uma certa linearidade em toda a zona de Brillouin, resultando num material semelhante ao vidro quanto o seu modo vibracional. É claro que não existe nenhuma frequência de fônons imaginária na zona Brillouin inteira, indicando a estabilidade dinâmica do nosso sistema. Os resultados obtidos podem ser comparados com os dados experimentais na medições da capacidade térmica ou usados para prever uma estabilidade de fase estrutural nas fases das onda obtidas.

Por fim, as propriedades termodinâmicas desses sistema cristalino são representadas pelas grandezas físicas: entalpia, entropia, energia livre, capacidade térmica e temperatura de Debye, ilustradas nas figuras 13 e 14, representando seus comportamento com relação a elevação da temperatura. Esses resultados mostra que a estrutura do pentaceno apresenta um perfil coerente.

REFERÊNCIAS

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Solido**. 1^a. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2010. 888 p.
- ASSUNÇÃO, F. C. R. **Semicondutores Orgânicos: Proposta para uma estratégia brasileira**. Brasília - DF: CGEE, 2007. 78 p. ISBN 9788560755066.
- ASTRATH, N. G. C. Um novo modelo fenomenológico para o calor específico de materiais não-cristalinos em baixa temperatura. **Universidade Estadual de Maringá**, p. 67, 2003.
- BARONI, S.; De Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 2, p. 515–562, 2001. ISSN 00346861.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 15213889.
- CAMPBELL, R. B.; ROBERTSON, J. M.; TROTTER, J. The crystal and molecular structure of pentacene. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 14, n. 7, p. 705–711, 1961. ISSN 0365110X. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X61002163>>.
- CASTRO, F. A. D. Aplicações de semicondutores orgânicos : de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante. **Usp**, p. 152, 2007.
- COUTINHO, S. S.; TAVARES, M. S.; BARBOZA, C. A.; FRAZÃO, N. F.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. L. 3R and 2H polytypes of MoS₂: DFT and DFPT calculations of structural, optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 111, n. May, p. 25–33, 2017. ISSN 00223697.
- FERMI, E.; PHYSIK, Z. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Physikalisches Institut der Universität**, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. ISSN 14346001.
- FERREIRA, A. G. ESTATÍSTICA NÃO-EXTENSIVA APLICADA AO CÁLCULO DO CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO EM ESTRUTURAS QUASIPERIÓDICAS. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, p. 108, 2008.
- FLUBACHER, P.; LEADBETTER, A. J.; MORRISON, J. A. The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra. **BIOVIA Materials Studio**, p. 1–7, 1959.
- GONZE, X. Adiabatic density-functional perturbation theory. **Physical Review A**, v. 52, n. 2, p. 1096–1114, 1995. ISSN 10502947.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review 3B**, v. 136, p. 8, 1964. ISSN 01631829.
- JURCHESCU, O. D. **Molecular Organic Semiconductors for Electronic Devices**. [S.l.: s.n.], 2006. 145 p. ISBN 9036727081.

KIEFFER, S. W. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 1. Mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational models. **Reviews of Geophysics**, v. 17, n. 1, p. 1–19, 1979. ISSN 19449208.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8^a ed. ed. [S.l.]: LTC, 2006. 594 p.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, 1965. ISSN 0031899X.

MILLS, W. H.; MILLS, M. CCXXX.-The Synthetical Production of Derivatives of Dinaphthantracene. **Journal of the Chemical Society**, n. 2194, 1912.

MOREIRA, E.; BARBOZA, C. A.; ALBUQUERQUE, E. L.; FULCO, U. L.; HENRIQUES, J. M.; ARAÚJO, A. I. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic CaSnO₃ from DFT and DFPT calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 85–91, 2015. ISSN 00223697.

NABOK, D.; PUSCHNIG, P.; AMBROSCH-DRAXL, C.; WERZER, O.; RESEL, R.; SMILGIES, D. M. Crystal and electronic structures of pentacene thin films from grazing-incidence x-ray diffraction and first-principles calculations. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 23, p. 1–6, 2007. ISSN 10980121.

NASCIMENTO, S. A. D. CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL, TERMODINÂMICA E OPTOELETRÔNICA DE INIBIDORES DE ACETILCOLINESTERASE. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**, 2015.

NETO, A. F. G. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A REATIVIDADE QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS E BIOCUMBUSTÍVEIS NA FASE GASOSA: GASOLINA, ETANOL E GASOLINA-ETANOL. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**, 2015.

OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. D. **INTRODUÇÃO A FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO**. 2^a. ed. [S.l.]: Livraria de Física, 2011. 507 p.

OLIVEIRA, R. F. de. Desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos e sua aplicação como sensores em meio aquoso. **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**, p. 124, 2014.

PARK, B. Electronic and Structural Properties of Pentacene At Organic/Inorganic Interfaces. **Thesis**, p. 1–130, 2008.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 10797114.

PERDEW, J. P.; MCMULLEN, E. R.; ZUNGER, A. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge. **Physical Review A**, v. 23, n. 2785-2789, 1981.

SCHIEFER, S.; HUTH, M.; DOBRINEVSKI, A.; NICKEL, B. Determination of the crystal structure of substrate-induced pentacene polymorphs in fiber structured thin films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 34, p. 10316–10317, 2007. ISSN 00027863.

SILVA, H. S. Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz. **Universidade Federal de Uberlândia**, 2012.

SOUSA, J. d. O. Caracterização de Nanobiomoléculas usados no tratamento da Doença de Huntington. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**, p. 73, 2015.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, p. 542–548, 1927. Disponível em: <http://journals.cambridge.org/download.php?file=/1911{_}B3DD716801E37257C639E47BC00D573A{_}journals{_}{_}PSP{_}PSP23{_}05{_}S0305004100011683a.pdf{\&}cover=Y{\&}code=bb7fb>.

ZHANG, Y.; ZHANG, J. First principles study of structural and thermodynamic properties of zirconia. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier Ltd., v. 1, n. 1, p. 44–54, 2014. ISSN 22147853. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2014.09.011>>.