

## 2 Nanotecnologia Computacional

### 2.1 Introdução

O prefixo “nano” vem do grego e significa anão. Este prefixo também é usado para determinar um bilionésimo de uma determinada unidade de medida. Logo, um nanômetro é igual a um bilionésimo de um metro ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ). Para se ter uma ideia da dimensão nanométrica, a figura 2.1 mostra a relação entre uma estrutura nanométrica, uma bola de futebol e o planeta Terra.



Figura 2.1: Relação entre o planeta Terra, uma bola de futebol e um fulereno.

Observe que a relação entre o fulereno e a bola de futebol é aproximadamente a mesma entre a bola e o planeta Terra. Este exemplo mostra o quão pequeno são as estruturas nanométricas.

Há muitas discussões sobre qual o tamanho de um material para que este seja considerado uma nanoestrutura. Neste trabalho vamos usar a definição dada em (Bhushan, 2007) que considera uma nanoestrutura aquela que tenha pelo menos uma dimensão entre 1nm e 100nm. Obviamente, muitas estruturas que não se encaixam na dimensão pré-determinada, mas estão próximas desta, podem ser consideradas como nanoestruturas. A figura 2.2 apresenta outra comparação entre diferentes dimensões, com destaque para a dimensão nanométrica.

Apesar da palavra “Nanotecnologia” ser usada por mais de 20 anos (foi usada pela primeira vez em 1974 pelo pesquisador japonês Norio Taniguchi para descrever a fabricação precisa de materiais na escala nanométrica (Taniguchi, 1974)), existem diversas definições na literatura. Um trabalho de pesquisa realizado pela *The Royal Society* e pela *The Royal Academy of Engineering* em 2004 definem a Nanociência e a Nanotecnologia de forma concisa (Dowling, 2004):

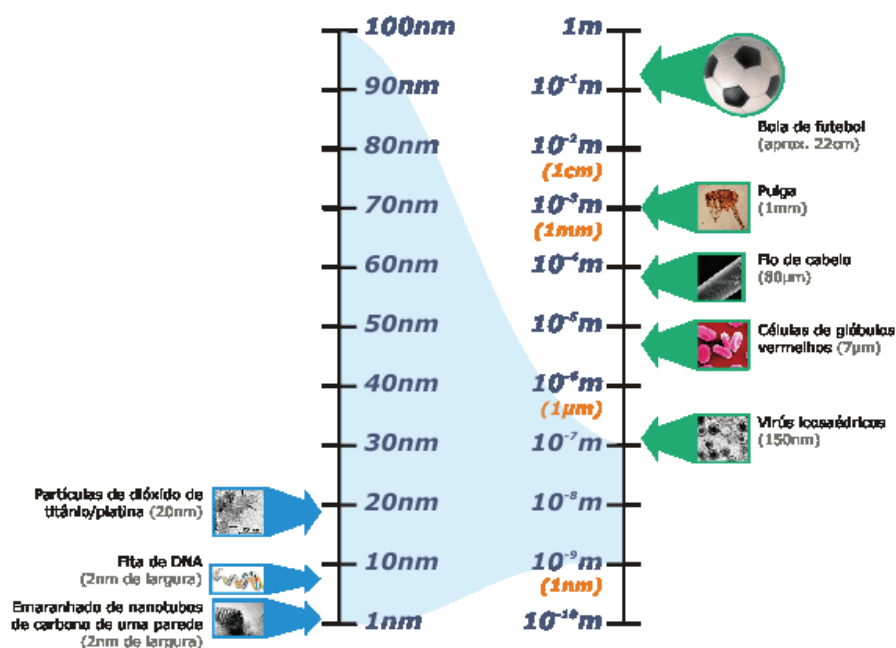


Figura 2.2: Ilustração de escalas abaixo de 1 metro. Destaque para a escala nanométrica (1nm a 100nm).

**Nanociência:** é o estudo dos fenômenos e manipulação de materiais em escalas atômicas, moleculares e macromoleculares, onde as propriedades diferem significativamente daqueles em maior escala.

**Nanotecnologia:** é o projeto, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando a forma e o tamanho na escala nanométrica.

O fator chave para o desenvolvimento de novos e aperfeiçoados materiais, desde o aço no século 19 até os materiais dos dias atuais, tem sido a habilidade de controlar a matéria em escala cada vez menor. As propriedades dos materiais, tais como as tintas e os chips de computadores, são determinadas por sua estrutura na escala nano ou micro. Com o aumento do conhecimento e controle na escala nano, haverá grande potencial no desenvolvimento de materiais com novas características, funções e aplicações.

Segundo (Mansoori, 2005), as principais razões pelas quais as nanoestruturas são tão importantes são:

- Com a redução do tamanho até a nanoescala, os efeitos quânticos começam a dominar. As propriedades dos elétrons na matéria são influenciadas pelas variações na nanoescala. É possível variar as propriedades micro e macroscópicas da matéria alterando a configuração nanométrica dos materiais. Portanto, é possível alterar o transporte de cargas, os efeitos magnéticos, a temperatura de fusão e outras características sem mudar a composição química do material usado.

- Uma característica fundamental das entidades biológicas é a organização sistemática da matéria na nanoescala. O desenvolvimento da Nanociência e da Nanotecnologia permitirá inserir nanoestruturas feitas pelo homem no interior de células vivas. Também permitirá criar novos materiais usando as características de automontagem da natureza. Certamente, a combinação da matéria viva com a ciência dos materiais existente hoje propiciará avanços tecnológicos ainda inimagináveis.
- Componentes na escala nano possuem uma razão superfície por volume muito maior que os materiais em maior escala. Por exemplo, uma partícula de 30 nm possui 5% dos seus átomos na superfície, uma partícula de 10 nm, 20% dos átomos e uma de 3 nm já possui 50% dos seus átomos na superfície. Isto os torna ideais para muitas aplicações, tais como: materiais compósitos, catalisadores, *drug delivery*, e armazenamento de energia (ex. hidrogênio e gás natural).
- Sistemas macroscópicos feitos a partir de nanoestruturas podem ter uma densidade muito maior do que aqueles feitos a partir de microestruturas. Assim, é possível criar novos conceitos de dispositivos eletrônicos, circuitos menores e mais rápidos, funções lógicas mais complexas e uma redução significativa no consumo de energia.

Aliado aos desenvolvimentos citados, um novo e emergente campo de pesquisa vem ganhando força nos últimos anos. Trata-se da Nanotecnologia Computacional, ou seja, o uso de técnicas computacionais no desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia.

A precisão dos métodos de teoria quântica e atômica aumentou muito nos últimos anos, chegando ao ponto em que simulações podem ser usadas para prever o comportamento da matéria sob algumas condições. Aliado a isso, o aumento do poder computacional e das técnicas de visualização 3D tornaram tais simulações ainda mais rápidas e precisas. Mais recentemente, principalmente devido ao massivo uso da internet, verifica-se um grande aumento na quantidade de informações científicas (revistas, artigos, sites, etc.) disponíveis. Tudo isso contribuí significativamente para o aumento da importância da Nanotecnologia Computacional.

A Nanotecnologia Computacional (ou Nanociência Computacional (Bhushan, 2007)) surge como uma ferramenta de engenharia fundamental para o projeto de novos nanodispositivos, tais como outros métodos computacionais foram e são usados para os projetos da atual geração de sistemas de engenharia (ex: automóveis, navios, aviões, microdispositivos e circuitos integrados).

## 2.2

### Taxonomia da Nanociência e Nanotecnologia

Nesta tese é proposta uma subdivisão da Nanociência e Nanotecnologia em suas diversas subáreas.

A Nanotecnologia e a Nanociência serão divididas em três subgrupos: aplicações, estruturas e ferramentas, conforme ilustrado na figura 2.3.

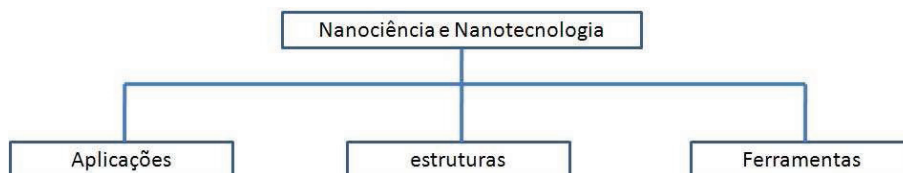


Figura 2.3: Sub-divisões da Nanociência e Nanotecnologia.

As aplicações englobam tudo que já foi produzido ou espera-se produzir com a Nanotecnologia. Já as estruturas englobam todas as nanoestruturas mais utilizadas no desenvolvimento dos nanodispositivos, tais como: pontos quânticos, nanotubos, dendrímeros, etc.

Já a subárea de ferramentas pode ser dividida em três subseções: caracterização, manipulação e computacional, vide figura 2.4.

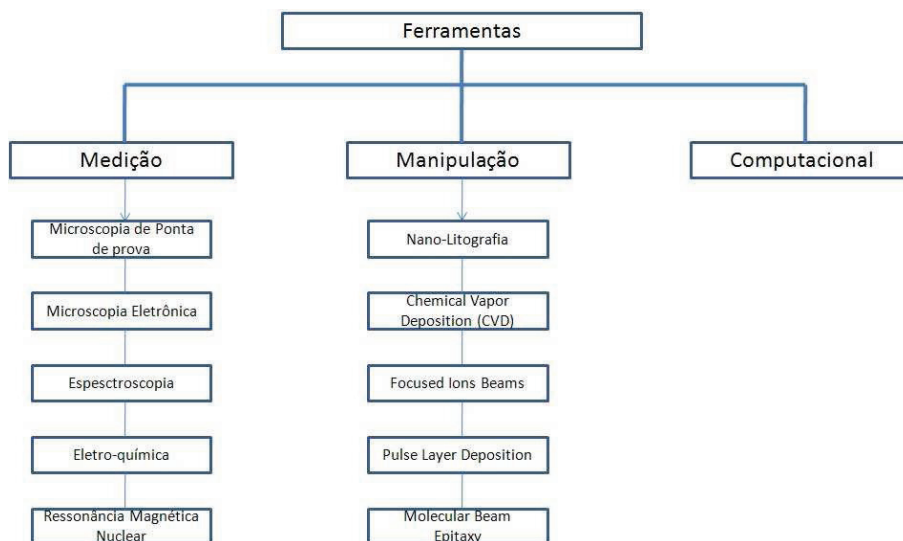


Figura 2.4: Algumas das ferramentas usadas no desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia.

Nesta tese o foco principal é na Nanotecnologia Computacional Inteligente. Portanto, o ramo das ferramentas computacionais apresentado anteriormente será desmembrado nas diversas áreas da Nanotecnologia Computacional. A figura 2.5 apresenta a taxonomia proposta neste trabalho.

As subdivisões da Nanotecnologia Computacional, propostas neste trabalho, serão descritas nas próximas seções.



Figura 2.5: Taxonomia da Nanotecnologia.

## 2.3

### Modelagem Molecular

Segundo (Simpson, 1989), “modelo” é uma descrição simplificada ou idealizada de um sistema ou processo, geralmente em termos matemáticos, criado para facilitar cálculos ou previsões. Portanto, Modelagem Molecular refere-se a métodos e técnicas para imitar o comportamento de moléculas ou sistemas moleculares. Técnicas computacionais revolucionaram a modelagem molecular, já que muitos cálculos seriam impossíveis sem o uso de computadores.

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos métodos e técnicas mais tradicionais, dando mais destaque aos métodos mais usados neste trabalho (*Hartree-Fock* e Teoria do Funcional da Densidade (DFT)). Discutiremos a respeito da teoria, tempo computacional e tamanho dos sistemas modelados ou simulados.

#### 2.3.1

##### Mecânica Molecular

A Mecânica Molecular usa as leis da física clássica para descrever as estruturas e propriedades de moléculas. Métodos de Mecânica Molecular estão disponíveis em muitos programas de computadores, incluído MM3, HyperChem, Quanta, Sybyl e Alchemy (Foresman, 1996).

Os métodos de Mecânica Molecular, diferentemente dos métodos quânticos, descritos mais a frente, não tratam explicitamente os elétrons em um sistema molecular. Ao contrário, a computação é realizada baseada na interação entre os núcleos. Os efeitos eletrônicos estão geralmente implícitos nos campos de força, através dos parâmetros.

Estas aproximações tornam os métodos de Mecânica Molecular computacionalmente muito baratos e permite que eles sejam usados para sistemas grandes, contendo muitos milhares de átomos (Kadau, 2006) (Arkhipov, 2006). Porém, as aproximações também geraram várias limitações, dentre as quais podemos citar:

- Usualmente, cada campo de força obtém bons resultados somente para um conjunto limitado de moléculas, relacionados à aquelas que foram parametrizadas.

- Desconsiderar os elétrons significa que os métodos de Mecânica Molecular não podem tratar problemas químicos onde os efeitos eletrônicos são predominantes. Por exemplo, eles não podem ser usados para descrever processos que envolvem a formação ou quebra de ligações químicas.

### 2.3.2

#### Métodos Quânticos - *ab initio*

Obviamente, os métodos quânticos usam as leis da mecânica quântica ao invés das leis da física clássica como base para os cálculos. A Mecânica quântica diz que a energia e outras propriedades relacionadas a uma molécula devem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger.

Porém, a solução exata para a equação de Schrödinger não é computacionalmente viável, exceto para sistemas muito simples. Logo, métodos de química quântica são caracterizados pelas suas várias aproximações matemáticas.

A equação de Schrödinger ( 2-1 ) descreve a função de onda de uma partícula:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (2-1)$$

Nesta equação,  $\psi$  é a função de onda,  $m$  é a massa da partícula,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  e  $V$  é o potencial de campo onde a partícula está se movendo. O produto de  $\psi$  com seu complexo conjugado ( $\psi^* \psi$ , frequentemente escrito como  $|\psi|^2$ ) é interpretado como a distribuição de probabilidade da partícula.

A equação de Schrödinger para uma coleção de partículas, como uma molécula, é muito similar. Neste caso,  $\psi$  deve ser uma função com as coordenadas de todas as partículas, além do tempo  $t$ .

Os problemas que serão descritos aqui são independentes do tempo e pode-se escrever a equação de Schrödinger como na equação 2-2.

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2-2)$$

onde  $E$  é a energia do sistema e  $H$  é o operador Hamiltoniano. Detalhes sobre a mecânica quântica podem ser encontrados na literatura (Bhushan, 2007) (Pauling, 1985) (Cohentannoudji, 1979).

#### Teoria Hartree-Fock (HF)

Conforme já dissemos, a solução exata da equação de Schrödinger não é possível para a maioria dos sistemas. Porém, um número de simplificações e aproximações permite encontrar soluções aproximadas para um grande conjunto de moléculas.

A aproximação de Born-Oppenheimer é a primeira de um conjunto de outras aproximações usadas para simplificar a equação de Schrödinger (Leach, 2001).

Ela simplifica o problema da molécula separando os movimentos dos núcleos e dos elétrons. Esta aproximação é possível porque a massa de um núcleo típico é milhares de vezes maior que a massa de um elétron. O núcleo se move vagarosamente se comparado com o elétron e este reage de forma instantânea às mudanças de posição do núcleo. Logo, a distribuição eletrônica em um sistema molecular depende das posições dos núcleos e não de suas velocidades. Ou seja, o núcleo parece fixo para os elétrons e a movimentação eletrônica pode ser descrita como ocorrendo em um campo de núcleos fixos. Assim, considerando esta aproximação, a função de onda da molécula pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi_{tot}(nucleos, eltrons) = \Psi(eltrons)\Psi(nucleos) \quad (2-3)$$

Logo, a energia total do sistema é dada pela soma da energia nuclear (repulsão eletrostática entre os núcleos) e a energia eletrônica.

Segundo o princípio da antissimetria, quando trocarmos qualquer par de elétrons a densidade eletrônica deve-se manter a mesma, mas a função de onda deve trocar de sinal. Isto se deve ao fato dos elétrons serem indistinguíveis. Portanto, a forma funcional da função de onda de sistema polieletrônicos deve respeitar este princípio. Um determinante é a maneira mais simples de escrever a forma funcional permitida da função de onda, respeitando o princípio da antissimetria. Esta forma é chamada de determinante de Slater (equação 2-4) (Leach, 2001).

$$\Psi^{el}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(1) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2-4)$$

Cada linha é formada pela representação de todas as possíveis combinações do elétron  $i$  com todas as combinações orbital-spin. O fator multiplicativo é necessário para a normalização.

Esta formulação não é apenas um truque matemático para formar funções de onda antissimétricas. A mecânica quântica especifica que a localização do elétron não é determinística, mas sim uma densidade de probabilidade, podendo estar em qualquer lugar. Este determinante mistura todos os orbitais atômicos possíveis com todos os átomos do sistema molecular para formar a função de onda.

O operador Hamiltoniano  $H$  para um sistema de  $N$ -elétrons pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right) \quad (2-5)$$



onde os elétrons são identificados por números (1, 2, ...) e os núcleos pelas letras (A, B, ...),  $\nabla$  corresponde à energia cinética e  $r$  representa a distância entre dois elétrons ou entre um elétron e um núcleo.

Como a teoria Hartree-Fock já é bem descrita na literatura (Leach, 2001, Szabo, 1989), este manuscrito não se prenderá em detalhes e apresentará a expressão da energia de uma forma concisa, demonstrando os três tipos de interação que contribuem para a energia eletrônica total do sistema.

A primeira contribuição vem da energia cinética e potencial de cada elétron se movendo no campo formado pelos núcleos. Para  $N$  elétrons em  $N$  orbitais moleculares esta contribuição pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{total}^{core} = \sum_{i=1}^N \int d\tau_1 \chi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(1) = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core} \quad (2-6)$$

A segunda contribuição da energia vem da repulsão eletrostática entre pares de elétrons. A interação depende da distância elétron-elétron e é calculada da seguinte forma:

$$J_{ij} = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(1) \chi_j(2) \quad (2-7)$$

O símbolo  $J_{ij}$  é frequentemente usado para representar a interação Coulombiana entre elétrons. A contribuição total da interação Coulombiana para a energia eletrônica do sistema é obtida através de um somatório duplo envolvendo todos os elétrons, tal como mostrado na equação 2-8.

$$E_{total}^{Coulomb} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} \quad (2-8)$$

Por fim, a última contribuição para a energia é a interação de troca. Esta interação aparece porque a movimentação dos elétrons com spins paralelos são correlatados. Elétrons com o mesmo spin tendem a se “evitar” e sentem uma pequena repulsão, dando origem a uma pequena energia. A interação de troca é expressa da seguinte forma:

$$K_{ij} = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(2) \chi_j(1) \quad (2-9)$$

A contribuição total é dada pela equação 2-10.

$$E_{total}^{Troca} = \sum_{i=1}^N \sum_{j'=i+1}^N K_{ij} \quad (2-10)$$

O apóstrofo em  $j'$  indica que o somatório é somente para os elétrons com o mesmo spin que o elétron  $i$ .

A próxima aproximação envolve a expressão do orbital molecular como uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO). Logo, um orbital molecular é definido pela equação 2-11.



$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2-11)$$

onde  $c_{\mu i}$  são conhecidos como coeficientes de expansão do orbital molecular. Os orbitais atômicos, por sua vez, são formados pela combinação linear de funções gaussianas (ou funções de Slater) e podem ser definidos pela equação 2-12

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2-12)$$

onde  $d_{\mu p}$  são constantes em uma função de base definida.

Toda esta construção resulta na seguinte expansão para os orbitais moleculares:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2-13)$$

O problema agora é como encontrar o conjunto de coeficientes  $c_{\mu i}$  que forma a função de onda. O método Hartree-Fock aproveita o princípio variacional que diz que a energia obtida através de uma função de onda aproximada será sempre maior que a energia da função de onda correta. Em outras palavras, o problema se transformou em encontrar o conjunto de coeficientes que minimizam a energia da função de onda resultante.

Durante os cálculos assume-se que cada elétron se move em um campo “fixo” formado pelos núcleos e os outros elétrons. Este fato tem uma implicação muito importante, pois a solução encontrada quando calculada a equação para um elétron vai naturalmente afetar a solução para outros elétrons no sistema. A estratégia geral para este problema é conhecida como “campo auto-consistente” (SCF - do inglês, self-consistent field). Uma maneira para resolver este problema é a seguinte. Primeiramente um conjunto de soluções para o problema Hartree-Fock é fornecido. Os cálculos são realizados e as equações Hartree-Fock fornecem um segundo conjunto de soluções, que são usadas na próxima interação. O processo é repetido, minimizando a energia, até que os resultados para todos os elétrons não são mais alterados.

O método mais tradicional para resolver este problema é a equação de Roothaan-Hall (Leach, 2001).

### Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês - *Density Functional Theory*) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas (Morgon, 2007). Parte do atrativo do DFT está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a grande ( $N_{\text{tomos}} \geq 20$ ), podem ser estudados com uma precisão química aceitável, a um custo computa-

cional menor do que os métodos correlacionados tradicionais, como a teoria da perturbação e *coupled cluster* (Morgon, 2007, Leach, 2001). O desenvolvimento de funcionais de troca e correlação mais precisos e de algoritmos eficientes de integração numérica tem impulsionado o desenvolvimento desse método.

A densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , foi usada pela primeira vez como variável básica na descrição de um sistema eletrônico no início do século XX por Drude, que aplicou a teoria dos gases a um metal, considerando-o como um gás homogêneo de elétrons, para desenvolver a sua teoria sobre condução térmica e elétrica. Mais tarde, o modelo de Thomas-Fermi utilizou-se de argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional da energia. Esse modelo foi aperfeiçoado para incluir a energia de troca para um gás de elétrons desenvolvido por Dirac. O funcional de energia ( $E$ ) de Thomas-Fermi-Dirac é dado por:

$$E[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr, \quad (2-14)$$

onde  $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$  e  $C_x = \frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ .

Na equação 2-14 os quatro termos da direita, correspondem à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Coulomb e à energia de troca, respectivamente.  $\rho$  e  $r$  são a densidade eletrônica e as coordenadas, respectivamente. Entretanto, são muito simples para reproduzir a estrutura quântica de camadas dos átomos ou ligações químicas.

O uso da densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , como variável básica foi legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964 (Hohenberg, 1964), que fornecem os fundamentos da DFT. Em 1965, Kohn e Sham estabeleceram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional da energia cinética exato que permite realizar os cálculos DFT (Kohn, 1965). O desenvolvimento computacional dos cálculos de DFT leva a equações matemáticas semelhantes às equações Hartree-Fock-Roothan.

### ***Teoremas de Hohenberg e Kohn***

A energia total de um sistema eletrônico molecular é dada por:

$$E_o = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)^* H_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_n = \langle \Psi | H_{BO} | \Psi \rangle \quad (2-15)$$

onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano e  $H_{BO}$  é o Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular na aproximação de Born-Oppenheimer.

Neste caso, o potencial externo (relacionado aos elétrons devido às cargas dos núcleos) pode ser separado em um funcional trivial da densidade eletrônica e a energia total vai ser escrita da seguinte forma:

$$E_o = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2-16)$$

onde  $v(r)$  é o potencial externo.

Logo, percebe-se que o número de elétrons,  $N$ , e o potencial externo em que estes se movem definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema.

*Primeiro Teorema:*

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) estabelece que o potencial externo é um funcional único de  $\rho(r)$  além de uma constante aditiva. Em outras palavras, demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétron,  $N$ , e conseqüentemente, o Hamiltoniano do sistema.

Como a energia do sistema é calculada mediante a resolução da equação de Schrödinger,  $H_{BO}\Psi = E\Psi$ , a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica  $\rho(r)$ , ou seja:

$$E = E_v[p] \quad (2-17)$$

onde  $v$  explicita a dependência com o potencial externo  $v(r)$ .

*Segundo Teorema:*

O segundo teorema estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica,  $\tilde{\rho}(r)$ , de modo que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ , a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja,  $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o$ . Pode-se, então, definir um funcional universal

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle, \quad (2-18)$$

pois  $T$  e  $V_e$  aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos.

É preciso observar que  $\tilde{\rho}(r)$  define seu próprio  $\tilde{v}(r)$  e, conseqüentemente, o Hamiltoniano  $\tilde{H}$  e  $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ . A função  $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , por sua vez, pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo  $v(r)$ . De acordo com o princípio variacional, tem-se

$$E_o = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (2-19)$$

Os dois teoremas de HK mostram como se pode determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando-se a densidade eletrônica tridimensional como variável básica, em vez de se utilizar a função de onda de  $N$ -elétrons, que é muito mais complexa. A prova de cada um dos teoremas é apresentada em (Vianna, 2004).

### *Equações de Kohn-Sham*

Kohn e Sham reescreveram a equação 2-16, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal  $G[\rho]$ :

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr, \quad (2-20)$$

onde  $G[\rho]$  é dado por:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2-21)$$

e  $T_s[\rho]$  é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e tem a mesma densidade eletrônica de um sistema de elétrons que interagem. Dessa forma,  $E_{XC}[\rho]$  inclui não só o termo de interação elétron-elétron não clássica (troca e correlação), mas também a parte residual da energia cinética,  $T[\rho] - T_s[\rho]$ , em que  $T[\rho]$  é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

De acordo com Kohn e Sham, é possível utilizar um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo,  $v_{ef}(r)$ .

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r). \quad (2-22)$$

O operador Hamiltoniano,  $H^{KS}$ , realmente descreve um sistema de elétrons que não interagem. Para se obter a função de onda,  $\Psi^{KS}$ , do estado fundamental desse sistema de referência de elétrons que não interagem, descrito pelo Hamiltoniano anterior, deve-se utilizar a mesma aproximação empregada no método Hartree-Fock.

Como o potencial efetivo,  $v_{ef}(r)$ , depende da densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , as equações de Kohn-Sham são resolvidas por meio de um procedimento autoconsistente (KS-SCF).

No esquema Kohn-Sham, a densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem é gerada a partir da solução de um problema auxiliar do sistema de elétrons que não interagem. As equações KS, assim como as equações de Hartree-Fock, geram equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. As equações KS, em princípio, são exatas, uma vez que incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica (troca e correlação) e as soluções delas equivalem, formalmente, à resolução exata do problema variacional da DFT.

O esquema KS permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Todas as outras propriedades do sistema podem, igualmente, ser calculadas, desde que os funcionais da densidade eletrônica sejam devidamente conhecidos.

### ***Funcionais de troca-correlação (XC)***

Embora os teoremas de Hohenberg e Kohn estabeleçam que existe um funcional da densidade eletrônica, este é completamente desconhecido. Entre os pesquisadores que têm trabalhado no desenvolvimento de funcionais de XC, há um consenso de que vários desses funcionais devem ser adequados para cálculos de determinadas propriedades e de que, dificilmente, haverá um funcional de XC no futuro próximo. Assim, um funcional de XC deve ser utilizado em função das propriedades que se deseja calcular. Na prática, os diferentes funcionais de XC e a forma como foram desenvolvidos caracterizam os vários métodos DFT conhecidos.

A procura por melhores funcionais de XC baseia-se, normalmente, na intuição física ou matemática ou, ainda, simplesmente por meio de tentativa e erro. No entanto são conhecidas algumas restrições e propriedades que um funcional de XC razoável deve satisfazer. Existem diversos funcionais diferentes na literatura e os principais podem ser vistos em (Morgon, 2007, Leach, 2001).

### **Métodos Pós-Hartree-Fock**

A literatura apresenta uma grande quantidade de métodos que surgiram para corrigir as limitações dos métodos HF. Normalmente estes métodos apresentam resultados melhores, mas são computacionalmente mais caros. Como exemplo podemos citar: CI, CC, Full CI, MP2, MP3, MP4, etc.

#### **2.3.3**

### **Métodos Semi-Empíricos**

Quando as ideias dos cálculos de orbitais moleculares *ab initio* surgiram pela primeira vez, ficou claro que o número de operações aritméticas necessárias para investigar sistemas simples era muito grande. Aproximações drásticas eram então necessárias. Uma alternativa foi ignorar os elétrons, exceto os de valência. Com estas aproximações, os cálculos dos orbitais se tornaram possíveis com a ajuda de parâmetros, que substituam os cálculos necessários.

Sem dúvida, a grande vantagem dos métodos semi-empíricos sobre os métodos *ab initio* é a rapidez do cálculo, permitindo o estudo de moléculas maiores. Existe uma outra vantagem embutida. Como os métodos são geralmente parametrizados a partir de dados experimentais, alguns efeitos de correlação eletrônica estão embutidos nos cálculos. Porém, isto também pode ser uma desvantagem, pois não se sabe quais efeitos estão contemplados, dificultando a melhoria destes cálculos.

### 2.3.4

#### Dinâmica Molecular

Até o momento, os métodos descritos tratam as moléculas e os sistemas moleculares de forma estática. Porém, muitas vezes é importante saber como as moléculas interagem entre si de forma dinâmica, ou seja, em movimento. O método que calcula a dinâmica entre as moléculas é conhecido como dinâmica molecular (Goodman, 1998) (Leach, 2001).

O movimento de um dos átomos em uma molécula é influenciado pelos átomos ao seu redor, que são afetados, por outro lado, pelo átomo em questão. Este tipo de equação, contendo equações diferenciais, têm sido estudada em detalhes. Em geral, estas equações não podem ser resolvidas analiticamente, mas soluções aproximadas podem ser encontradas facilmente por métodos computacionais.

Uma simulação de dinâmica molecular se inicia, dando aos átomos em uma molécula alguma energia cinética. Isto faz com que a molécula se mova e é possível saber como é esse movimento resolvendo as equações de movimento de Newton. Isto é feito analisando a energia da molécula e usando esta informação para prever o que acontecerá em um curto período de tempo a frente. Este cálculo é computacionalmente caro, sendo necessário muito poder computacional para prever o movimento de uma molécula em poucos picossegundos. Apesar de prever o comportamento por um tempo muito curto, as informações obtidas podem ser muito relevantes para o entendimento de um processo químico.

## 2.4

### Nanoinformática

Nanoinformática pode ser definida como um banco de dados dinâmico para armazenar, manipular e recuperar informações relevantes à Nanociência e à Nanotecnologia (Bhushan, 2007) (Schmidt, 2007).

A sociedade atual está abarrotada de informações. A invenção e popularização da internet possibilita a pesquisa sobre qualquer tema em questão de minutos. Aliado a isto, as novas ferramentas de caracterização permitem que os cientistas obtenham novos dados a todo momento, compartilhando-os com seus colaboradores ao redor do mundo. Manipular a informação, organizá-la, padronizá-la, compartilhá-la, analisá-la e até mesmo visualizá-la já tem se tornado parte importante das atividades científicas atuais.

Os cientistas têm usado diversas estratégias para manipular a grande quantidade de dados disponíveis nos dias de hoje. Algumas áreas, como a astronomia, há muito tempo já utilizam profissionais especializados na manipulação de seus dados (Schmidt, 2007). Mais recentemente, os biólogos criaram um grande banco de dados e ferramentas matemáticas e computacionais complexas para manipular e dar

sentido a grande quantidade de dados obtidas dos processos de sequenciamentos do genoma humano e de outras espécies. Esta iniciativa deu origem a uma nova e importantíssima área de pesquisa, chamada Bioinformática, e também a base de dados importantes, tais como a *International Protein Information Resource* (PIR) e a *BioBricks Foundation's Registry of Standard Biological Parts*.

Atualmente, os cientistas envolvidos em Nanociência e Nanotecnologia já começam a imaginar a criação de uma “nanoinformática”, onde eles poderão manipular a informação armazenada sobre o nanomundo. Este tema foi discutido recentemente no NanoFrontiers Workshop (Schmidt, 2007). Obviamente que a comunidade científica, massivamente interdisciplinar, se beneficiará do uso desta base de dados padronizada e das ferramentas de manipulação desenvolvidas.

Os participantes do NanoFrontiers Workshop fizeram afirmações e questionamentos bastante interessantes sobre o surgimento da nanoinformática. Alguns cientistas a veem como uma fronteira entre os pioneiros cientistas da Nanotecnologia e a nova era do desenvolvimento nanotecnológico acelerado pelo conhecimento contido em bases de dados. Por outro lado, alguns cientistas são mais céticos sobre o desenvolvimento de tais ferramentas e como elas poderão ajudar no desenvolvimento da nanociência.

Pode-se destacar três pontos chaves da nanoinformática:

- Base de Dados: no seu nível mais básico a nanoinformática compreende uma rede de base de dados para auxiliar os pesquisadores em questões práticas. As teorias e respostas para estas questões já podem estar disponíveis, o problema é ter acesso a elas. Tais informações em Nanociência e Nanotecnologia estão geralmente disponíveis em jornais de diferentes assuntos e em diferentes países. A nanoinformática poderá unificar os dados similares e criar fácil acesso a eles.
- Ferramentas: uma grande quantidade de dados pode não ser muito útil quando não há ferramentas de manipulação eficientes. Usar e manipular os dados em um nível aceitável requer o uso de ferramentas computacionais complexas. Também poderá ser necessário o desenvolvimento de novos simuladores e ferramentas inteligentes para integrar diferentes tipos de dados. A Inteligência Computacional terá um papel importantíssimo no desenvolvimento das ferramentas eficientes de manipulação de dados, tal como será discutido no próximo capítulo.
- Colaborações: a nanoinformática facilitará a colaboração de cientistas ao redor do mundo. Estes poderão compartilhar informações, ferramentas e até instrumentos remotamente. Isto possibilitaria a formação de grandes laboratórios virtuais.



## 2.5

### Simulação de Nanodispositivos

Além dos métodos de modelagem molecular discutidos anteriormente, existem métodos de simulação desenvolvidos exclusivamente para determinadas nanoestruturas ou nanodispositivos. Neste caso, o pesquisador está preocupado apenas com o comportamento do dispositivo estudado e um conjunto de equações matemáticas podem fornecer as respostas desejadas.

Um exemplo de simulador de nanoestruturas pode ser encontrado em (Gusso, 2004), onde os autores utilizam um conjunto de equações para modelar o transporte de carga em LEDs orgânicos de múltiplas camadas. Os resultados obtidos pelo simulador desenvolvido foram validados por experimentos realizados previamente.

O simulador de autômatos celulares com pontos quânticos (*Quantum Dot Cellular Automata - QCA*) desenvolvido na universidade de Calgary é outro exemplo de simulação de nanodispositivos (Walus, 2002).

Mais um exemplo de simulador de nanoestruturas é o desenvolvido por Johnson para simulações de cristais fotônicos (Johnson, 2002). O programa calcula as estruturas de banda e os modos eletromagnéticos de estruturas dielétrica periódicas. Este simulador pode ser usado também para a simulação de guias de ondas e sistemas ressonantes.

Além dos exemplos citados acima, existem uma grande variedade de outros simuladores de nanoestrutura e nanodispositivos na literatura. O site nanoHUB.org fornece um conjunto de simuladores de diferentes tipos (Goasguen, 2005). Muitos deste simuladores podem ser usados *on-line* e outros podem ser obtidos no site e executados nos computadores pessoais.

## 2.6

### Computação de Alto Desempenho

O uso de ferramentas computacionais no desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia só é viável graças ao grande avanço computacional obtido nos últimos anos. Grande parte das simulações, principalmente aquelas envolvendo modelagem molecular, necessitam de um grande poder de processamento. A seguir vamos citar algumas alternativas para amenizar este problema.

A alternativa mais tradicional para cálculos computacionais longos é o uso de aglomerados (ou *cluster*) de computadores. Este consiste de um grupo de computadores que trabalham juntos e que podem ser vistos como um único computador. Os componentes de um aglomerado de computadores são normalmente conectados uns aos outros por uma rede local e rápida. Estes aglomerados são projetados para melhorar o desempenho de computadores individuais.

Mais recentemente, pesquisadores têm demonstrado a possibilidade de implementar simulações em hardware dedicados. As plataformas digitais reconfiguráveis (FPGAs) estão sendo utilizadas com este propósito (Fagerstrom, 2002) (Gu, 2006). Tais plataformas já são utilizadas com sucesso em problemas de processamento de sinais e comunicação. O artigo de (Gu, 2006) mostra que a implementação de um código de dinâmica molecular simples em FPGA foi capaz de acelerar o tempo de processamento de 31 a 88 vezes.

Na última década surgiu a necessidade do desenvolvimento de placas gráficas de alto desempenho para o uso em videogames. Esta demanda foi atendida através de novas arquiteturas de hardware nas unidades de processamento gráfico (GPUs), tais como aquelas encontradas no Sony PlayStation 3 e nVidia GeForce 8800 GTX. Recentemente, (Ufimtsev, 2008) demonstrou o uso de GPUs no cálculo das integrais de repulsão de dois elétrons, obtendo uma aceleração de mais de 130 vezes quando comparado ao cálculo realizado em uma CPU AMD Opteron tradicional. No mesmo trabalho, os autores realizaram o cálculo da matriz de Coulomb para uma molécula de DNA em 19,8 segundos contra 1600 segundos necessários pelo AMD Opteron.

O desenvolvimento da Nanotecnologia permitirá a criação de novas arquiteturas de processadores, os quais serão muito mais rápidos do que os existentes atualmente. No caminho contrário, tal avanço auxiliará o desenvolvimento dos simuladores de nanoestruturas, permitindo um grande avanço tecnológico. Dentre as novas arquiteturas e paradigmas computacionais obtidos pela Nanotecnologia podemos destacar os transistores de nanotubos de carbono (Paul, 2006) e os autômatos celulares com pontos quânticos (VilelaNeto, 2007).

## 2.7

### Computação Inspirada na Nanotecnologia

O próximo capítulo apresentará os métodos de Inteligência Computacional que são inspirados na natureza. Logo, pode-se considerar que a Nanotecnologia e a Nanociência venham a inspirar o desenvolvimento de novas técnicas de Inteligência Computacional. A Nanociência explora uma natureza diferente daquela com a qual estamos acostumados, com novas características e leis. À medida que estas pesquisas se desenvolvem novas descobertas são feitas, podendo inspirar os pesquisadores a criar novos sistemas de computação que sejam úteis no desenvolvimento de problemas do dia a dia.

Até o momento, não se conhece nenhum algoritmo que tenha sido desenvolvido a partir do comportamento de algum sistema ou estrutura nanométricos. Porém, a mecânica quântica já inspirou o desenvolvimento não só de um conjunto de algoritmos, como também de uma nova forma de computação.

Um computador quântico é um dispositivo que faz uso direto de certos fenômenos da mecânica quântica para realizar operações com dados. Estes fenômenos permitem construir, em teoria, computadores que obedecem novas leis mais permissivas de complexidade computacional (Spector, 2004). O termo “computação quântica” é, portanto, usado para descrever processos computacionais que se baseiam nestes fenômenos específicos e que são, assim, capazes de diminuir o esforço e a complexidade para se resolver determinados problemas.

Devido à grande dificuldade de implementação de um computador quântico, (Moore, 1995) propôs uma nova abordagem. O objetivo desta nova abordagem é criar algoritmos clássicos (capazes, portanto, de serem executados em computadores clássicos) que tirem proveito dos paradigmas da física quântica, de forma a melhorar o desempenho dos mesmos na resolução de problemas.

Com relação aos métodos de Inteligência Computacional, (Han, 2000) propôs um algoritmo evolutivo com inspiração quântica usando representação binária. Neste modelo, o algoritmo evolutivo proposto é também caracterizado por um cromossomo, uma função de avaliação e uma dinâmica populacional. Porém, neste caso, os genes do cromossomo simulam os *q-bits* dos computadores quânticos. Já o trabalho de (AbsDaCruz, 2005) estende o algoritmo evolutivo com inspiração quântica para a solução de problemas numéricos.