

# Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Antônio S. N. Aguiar, Ademir J. Camargo & Solemar S. Oliveira

O método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello surgiu em 1985 e, desde então, inúmeros trabalhos tem sido desenvolvidos visando buscar uma melhor compreensão tanto da estrutura iônica quanto da estrutura eletrônica. Este método de dinâmica molecular une a dinâmica molecular clássica dos núcleos atômicos com o cálculo da estrutura eletrônica através da Teoria do Funcional Densidade (DFT). Neste artigo apresentaremos o modelo Ab initio de Car-Parrinello explorando os principais conceitos principais que compõem sua estrutura.

**Palavras-chave:** *dinâmica molecular; estrutura eletrônica; pseudopotencial.*

The method of molecular dynamics of Car-Parrinello emerged in 1985 and since then, numerous works have been developed to get a better understanding of both the ionic structure and the electronic structure. This method of molecular dynamics league the classical molecular dynamics of atomic nuclei with the calculation of the electronic structure through the Theory of Density Functional (DFT). This article present the model of Ab initio Car-Parrinello exploring the main concepts key that comprise its structure.

**Keywords:** *molecular dynamics, electronic structure; pseudo-potential.*

## Introdução

A dinâmica molecular é um ramo da ciência que estuda o comportamento de um sistema de partículas dependente do tempo. A evolução temporal do conjunto destas partículas, em um determinado sistema, que interagem entre si, é seguida pela integração de sua equação de movimento com condições de contorno apropriadas para a geometria ou simetria deste sistema. As primeiras simulações de dinâmica molecular foram realizadas, em 1957, por Alder e Wainwright<sup>1</sup> com o intuito de estudar a reversibilidade de sistemas clássicos de muitas partículas governados por equações temporais reversíveis. A primeira aplicação em sistemas materiais foi realizada, em 1960, por Vineyard et al<sup>2</sup>.

O objetivo da dinâmica molecular é prever a energia associada a uma dada conformação de uma molécula, de modo que as diferenças de energia entre duas ou mais conformações promovem o significado físico. Esta técnica gera informações sobre as posições e as velocidades atômicas e para se descrever o comportamento microscópico de um sistema a partir das leis da mecânica clássica, a dinâmica molecular exige uma descrição da energia potencial que rege o sistema em estudo, de modo que a qualidade dos resultados depende da precisão da descrição deste potencial. Os elementos essenciais para a execução de uma simulação de dinâmica molecular são:

1. a energia potencial para as partículas<sup>3</sup>, de onde as forças que regem o sistema podem ser calculadas; e
2. as equações de movimento que determinam a dinâmica das partículas; neste caso as leis de Newton são aplicadas seguindo as leis da mecânica clássica.

A dinâmica molecular consiste em calcular as propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema de muitos corpos através do conhecimento destas equações de movimento. Os algoritmos utilizados nos cálculos de uma simulação em dinâmica molecular consistem da solução numérica de tais equações, de forma a se obter as coordenadas e momentos conjugados em função do tempo do sistema em estudo, ou seja, a trajetória deste sistema. Uma vez obtida a trajetória do sistema as propriedades de equilíbrio e as grandezas dinâmicas podem ser calculadas em um código para a dinâmica molecular.

A dinâmica molecular utiliza as equações de movimento clássicas de Hamilton

$$\dot{p}_I = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_I} \quad e \quad \dot{R}_I = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_I} \quad (1)$$

que levam às equações de movimento de Newton. Aqui,  $p_I$  e  $r_I$  são as coordenadas do momento e da posição do  $I$ -ésimo átomo no sistema. O Hamiltoniano clássico é definido como a soma da energia cinética e da energia potencial, como dado pela equação abaixo:

$$\mathcal{H}(p_I, R_I) = \sum_{I=1}^N \frac{p_I^2}{2M_I} + V(R_I) \quad (2)$$

A força sobre um átomo pode ser calculada pela lei de Newton como a derivada da energia em relação à mudança na posição do átomo,

$$F_I = m_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = -\nabla_I V(R_I) = -\frac{dV}{dR_I} \quad (3)$$

De forma equivalente, o movimento das partículas do sistema também pode ser descrito pela mecânica Lagrangiana de forma que a Lagrangiana é definida como a energia cinética menos a energia potencial,

$$\mathcal{L} = T - V \quad (4)$$

levando ao conjunto de equações de movimento Newtonianas para cada partícula  $I$  com massa  $m_I$  e coordenada cartesiana  $R_I$ .

O movimento de partículas como os elétrons não pode ser descrito pela mecânica Newtoniana, mas pelo contrário, deve ser descrito com mais precisão pelas equações de movimento mecânico-quânticas obtidas da equação de Schrödinger<sup>4</sup> independente do tempo:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5)$$

Aqui, o Hamiltoniano opera sobre a função de onda multieletrônica fornecendo a energia  $E$ . Porém, para sistemas contendo um número considerável de partículas, esta equação não pode ser resolvida analiticamente sem que sejam introduzidas aproximações no Hamiltoniano. O operador Hamiltoniano não-relativístico para um sistema contendo  $n$  elétrons e  $N$  núcleos é dado pela equação

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (6)$$

Nesta equação, os dois primeiros termos são, respectivamente, a energia cinética eletrônica e a energia cinética iônica, o terceiro termo é o potencial de repulsão elétron-elétron, o quarto termo é o potencial de repulsão núcleo-núcleo e o quinto termo é o potencial de atração elétron-núcleo. As aproximações ocorridas nesta equação são tomadas graças ao termo repulsivo elétron-elétron,  $e^2/|r_i - r_j|$

Contudo, a combinação da dinâmica molecular clássica<sup>5</sup> com o cálculo da estrutura eletrônica, ou seja, as forças internucleares obtidas a partir do cálculo da estrutura eletrônica resulta em um método de dinâmica molecular que, hoje, é conhecido como dinâmica molecular ab initio. Em 1985, Roberto Car e Michelle Parrinello<sup>6</sup> apresentaram um novo método de dinâmica molecular que é capaz de alcançar os seguintes resultados:

- i. calcula as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica no estado-da-arte; e
- ii. realiza simulações em dinâmica molecular ab initio de forma a utilizar a mecânica clássica para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>4</sup> para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

Em contraste com o método de dinâmica molecular clássica, em que as interações entre os átomos são parametrizadas com parâmetros ajustados aos dados experimentais, no método de dinâmica molecular de Car-Parrinello as interações são obtidas por primeiros princípios. Os cálculos de estrutura eletrônica são descritos na aproximação da densidade local<sup>7</sup> do funcional densidade<sup>8</sup> (LDA) de forma que as forças iônicas são determinadas diretamente a partir da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisos sob uma grande quantidade de situações.

## A LAGRANGIANA ESTENDIDA E AS EQUAÇÕES

A característica essencial aplicada ao método de dinâmica molecular de Car-Parrinello leva em conta o fato de que a energia total do sistema de íons e elétrons

interagentes é uma função da variável clássica  $\{R_j\}$  para os íons e da variável quântica  $\{\psi_i\}$  para os elétrons. Ao invés de considerar o movimento dos núcleos e a solução das equações para os elétrons à  $R_j$  fixo como problemas separados, a aproximação de Car-Parrinello considera estes como um problema unificado<sup>6</sup>. A conexão do tratamento clássico dos núcleos com o tratamento ab initio dos elétrons é dada a partir da formulação de uma Lagrangiana estendida de forma que a estrutura eletrônica é calculada auto-consistentemente permitindo às funções de onda eletrônica seguirem o movimento dos íons adiabaticamente, uma vez que os elétrons são levados à superfície de Born-Oppenheimer, e realizam somente pequenas oscilações ao redor do estado fundamental. A equação que caracteriza a Lagrangiana do método de Car-Parrinello para a dinâmica Newtoniana dos núcleos é estendida para campos clássicos que representam a função de onda  $\{\psi_i\}$ :

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \psi_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{i,j=1}^m \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (7)$$

onde  $\mu$  é um parâmetro de massa fictícia relacionado aos graus de liberdade eletrônica,  $M_I$  é a massa iônica real,  $E_{KS}$  é o funcional energia de Kohn-Sham e  $\Lambda_{ij}$  é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que garantem que as restrições de ortonormalidade

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (8)$$

sejam satisfeitas. A matriz  $\Lambda_{ij}$  é um Hermitiano se a Lagrangiana tem valores reais. A Lagrangiana do método de Car-Parrinello tem a propriedade de simetria que é invariante sobre as transformações unitárias dos orbitais no espaço dos estados ocupados. Isto é, sobre a transformação

$$\tilde{\psi}_i(t) = \sum_j U_{ij} \psi_j(t) \quad (9)$$

a Lagrangiana é invariante quando  $\Lambda$  se transforma de acordo com

$$\tilde{\Lambda} = U \Lambda U^\dagger \quad (10)$$

As equações de movimento do sistema dinâmico completo, isto é, a dinâmica eletrônica fictícia mais a dinâmica iônica real, são derivadas da Lagrangiana a partir das equações associativas de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_i}, \quad \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} \quad (11)$$

como em mecânica clássica, mas agora para as posições nucleares e orbitais. Podemos notar que  $\psi^* = \langle \psi_i |$  e as restrições são holonômicas e estacionárias, e são completamente equivalentes às restrições rígidas da mecânica clássica. Estas restrições não atuam sobre o sistema e não ocorre dissipação devido sua presença. As equações de movimento genéricas de Car-Parrinello são estabelecidas sob as formas

$$M_i \ddot{R}_i(t) = -\frac{\partial}{\partial R_i} E(\{\psi_i\}, \{R_i\}) = F_i \quad (12)$$

e

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(t)} E[\{\psi_i\}, \{R_i\}] + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*(t)} \Lambda_{ij} (\langle \psi_j | \psi_k \rangle - \delta_{jk}) \quad (13)$$

A quantidade  $\delta E / \delta \psi_i^*(r, t)$  pode ser escrita equivalentemente, conforme as idéias trazidas pela Teoria do Funcional Densidade<sup>7,8</sup>, como

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(r, t)} = -f_i \hat{h}^{KS} \psi_i(r, t) \quad (14)$$

onde  $\hat{h}^{KS}$  é o Hamiltoniano de Kohn-Sham dado pela equação

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \varepsilon(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon}{d\rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (15)$$

As restrições de ortonormalidade garantem que o movimento eletrônico seja forçado para a hipersuperfície de forma que as funções de onda nos levam às “restrições de força” nas equações de movimento<sup>9</sup>.

As equações de movimento de Car-Parrinello apresentam energia conservada

$$\varepsilon_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \quad (16)$$

e a energia física do sistema é dada por

$$\varepsilon_{fis} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \quad (17)$$

onde equivale à energia conservada menos a energia cinética eletrônica.

A dinâmica molecular de Car-Parrinello tem-se tornado, atualmente, uma das maiores aproximações computacionais no estudo de sistemas cujas propriedades são determinadas pelos efeitos não triviais da superfície eletrônica no estado fundamental que não pode ser descrito por um potencial empírico. Este método fornece um algoritmo que é muito eficiente do ponto de vista computacional porque a atualização dos graus de liberdade eletrônicos para cada configuração iônica não envolve minimização explícita do funcional densidade eletrônica, o qual é baseado nas idéias do recozimento simulado<sup>10</sup>.

## A APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL COM ONDAS PLANAS

O método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas<sup>6,12,13</sup>, empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais. Desta forma, os orbitais,  $\{\psi_i(r)\}$ , se tornam funções de Bloch,  $\{\psi_{ik}(r)\}$ , onde  $k$  prova a primeira zona de Brioullin. O teorema de Bloch afirma que em um sistema periódico cada função de onda eletrônica pode ser escrita como o produto de uma cela parte periódica e parte como onda<sup>11</sup>. O teorema de Bloch afirma, ainda, que as funções de onda eletrônica para cada ponto  $k$  pode ser expandido em termos de um conjunto de base de ondas planas discretas de forma

que, em princípio, um conjunto de base de ondas planas infinito é requerido para expandir as funções de onda eletrônica. Contudo, cada função de onda eletrônica pode ser expandida como a soma de ondas planas<sup>14</sup>

$$\psi_{ik}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+g).r} \sum_g c_g^{i(k+g)} e^{ig.r}, \quad (18)$$

onde  $c_g^{ik}$  é um conjunto de coeficientes de expansão,  $\Omega$  é o volume do sistema,  $g=2\pi h^{-1}\hat{g}$  é um vetor da rede recíproca,  $h$  é a matriz da cela cujas colunas são os vetores da cela e  $\hat{g}$  é um vetor de integração.

Existem muitas vantagens de tais conjuntos de base. Eles apresentam uma formulação matemática particularmente simples e são independentes das posições iônicas, o que previne termos indesejáveis de Pulay que aparecem nos cálculos das forças iônicas graças à descrição uniforme da simulação da cela, enquanto que o teorema de Hellman-Feynmann<sup>4</sup> pode ser aplicado diretamente no cálculo das forças atômicas. As ondas planas permitem facilmente o uso das transformadas de Fourier para transferir quantidades do espaço real para o espaço de Fourier e vice-versa e possibilitam o teste da precisão dos resultados pela definição da mais alta energia cinética das ondas planas no conjunto de base graças a uma energia de corte. Assim, o único caminho para melhorar a qualidade das bases é aumentar a energia de corte,  $E_{cut}$ , ou seja, aumentar o tamanho do vetor  $|g|$  que é incluído na expansão finita. As ondas planas são deslocalizadas no espaço e não são influenciadas por nenhum outro átomo em particular e não “protegem” os mesmos, ou seja, a região do espaço é tratada igualmente de modo que não ocorre a necessidade de se fazer uma correção nos cálculos para uma sobreposição no erro do conjunto de base.

Quando as ondas planas são usadas como um conjunto de base para as funções de onda eletrônica, as equações de Kohn-Sham assumem uma forma particularmente simples. A substituição da equação 18 na equação de Kohn-Sham

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (19)$$

e, em seguida, integrando sobre  $r$ , chega-se à equação

secular

$$\sum_{G'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G-G') + V_H(G-G') + V_{xc}(G-G') \right] C_{I,k+G} = \epsilon_i C_{I,k+G}. \quad (20)$$

Nesta forma, a energia cinética é diagonal e as variações dos potenciais são descritas em termos de suas Transformadas de Fourier. A solução da equação 20 prossegue pela diagonalização de um Hamiltoniano matrix cujos elementos da matrix  $H_{k+G,k+G'}$  são dados pelos termos apresentados no colchete da equação acima. O tamanho da matrix é determinado pela escolha da energia de corte ( $(\hbar^2/2m)|k+g|^2$ ) e será intratavelmente grande para sistemas que contenham tanto elétrons de valência quanto elétrons de caroço. Este é um problema sério, mas que pode ser superado pelo uso da aproximação dos pseudopotenciais.

Embora as funções de onda eletrônicas possam ser expandidas usando um conjunto discreto de ondas planas, um conjunto de base de ondas planas é usualmente muito pouco adequado para descrever a expansão das funções de onda eletrônicas devido ao grande número de ondas planas necessárias para expandir os orbitais do caroço e seguir a rápida oscilação das funções de onda dos elétrons de valência na região do caroço. Para tal, seria necessário um conjunto de base de ondas planas extremamente grande para realizar um cálculo de todos os elétrons contidos em um átomo e um vasto tempo computacional para calcular as funções de onda eletrônicas nestas condições. A aproximação do pseudopotencial permite a expansão das funções de onda eletrônica usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas. Estes pseudopotenciais substituem os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo em um sistema e com a introdução destes, podem ser alcançados dois objetivos:

- i. os elétrons do caroço são removidos dos cálculos;
- ii. as funções de onda de valência reais são substituídas por pseudo-funções de onda.

Com a remoção dos elétrons do caroço, o forte potencial iônico é substituído por um pseudopotencial fraco que atua sobre as pseudo-funções de onda. As funções de onda de valência oscilam rapidamente na região ocupada pelos elétrons do caroço devido ao

forte potencial nesta região. Estas oscilações mantêm a ortogonalidade entre as funções de onda do caroço e as funções de onda de valência, que é exigida pelo princípio da exclusão. O pseudopotencial é construído de modo que suas propriedades de espalhamento ou mudanças de fase para as pseudo funções de onda são idênticas às propriedades de espalhamento dos íons e dos elétrons do caroço para as funções de onda de valência, mas de tal modo que as pseudo funções de onda não apresentam nós radiais na região do caroço.

A contribuição dos elétrons do caroço para a ligação química é desprezada, mas sua contribuição, contudo, está na energia total do sistema. Assim, a remoção dos elétrons do caroço dos cálculos significa que a diferença da energia total entre as configurações iônicas podem ser tomadas entre números muito menores de modo que a demanda no cálculo da energia total será muito menor em relação ao cálculo de todos os elétrons. Por outro lado, a pseudo-função de onda não contém nós na região interna do caroço e compete diretamente com a função de onda de todos os elétrons fora do caroço. Esta pseudo-função de onda pode ser expandida usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas.

No esquema do pseudopotencial, a pseudo-função de onda compete com a função de onda de todos os elétrons além de um raio de corte que define a região do caroço. Nesta região, a pseudo-função de onda não tem nós e é relacionada à função de onda de todos os elétrons pela condição norma-conservada que assegura que ambas as funções de onda carregam a mesma carga. Várias melhorias foram propostas<sup>15,16,17,18</sup> com a finalidade de reduzir a energia de corte, contudo, a energia de corte necessária para descrever os orbitais de valência localizados dos elementos da primeira linha ou os metais de transição é ainda muito grande para permitir simulações de dinâmica molecular de sistemas estendidos.

A primeira vantagem da aproximação do caroço-congelado é que menos elétrons são tratados e menos auto-estados das equações de Kohn-Sham são calculados. A segunda vantagem é que a escala da energia total é reduzida quando os elétrons do caroço são removidos do cálculo que é realizado para obter a diferença de energia entre as configurações numericamente estáveis. Uma outra vantagem dos pseudopotenciais é que os efeitos relativísticos podem ser incorporados facilmente no

potencial embora tratando os elétrons de valência não-relativisticamente.

Na versão original do método de Car-Parrinello, os pseudopotenciais de norma-conservada<sup>19,20</sup> foram usados em sua forma completamente separável<sup>21</sup> e, em 1993, Laasonen et. al.<sup>22</sup> implementaram os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt<sup>23</sup> na estrutura do método de Car-Parrinello. Desta forma, a energia total, descrita pelas funções de onda é dada por

$$E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] = \sum_i \langle \psi_i | -\nabla^2 + V_{NL} | \psi_i \rangle + \quad (21)$$

$$\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] + \int V_{loc}^{ion}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U[\{\mathbf{R}_I\}]$$

onde  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica e é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \left[ |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(\mathbf{r}) \langle \psi_i | \beta_n^l \rangle \langle \beta_n^l | \psi_i \rangle \right] \quad (22)$$

$E_{xc}$  é a energia de correlação e troca,  $U[\{\mathbf{R}_I\}]$  é a energia de interação íon-íon e as funções  $Q_{nm}^l(\mathbf{r}) = Q_{nm}^l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$  são rigorosamente localizadas nas regiões do caroço. Na equação 20,  $V_{loc}^{ion}$  é a parte local do pseudopotencial e apresenta a seguinte forma

$$V_{loc}^{ion} = \sum_I V_{loc}^{ion}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) \quad (23)$$

e uma parte completamente não local,  $V_{NL}$ , que é representada por

$$V_{NL} = \sum_{nm,l} D_{nm}^{(0)} |\beta_n^l \rangle \langle \beta_n^l| \quad (24)$$

em que as funções  $\beta_n^l$  e  $D_{nm}^{(0)}$  caracterizam o pseudopotencial e o diferem para diferentes espécies atômicas. Para recuperar a carga eletrônica, a densidade eletrônica é aumentada nas regiões do caroço permitindo que esta seja separada em uma parte suave, estendida através da cela unitária, e uma parte dura, localizada nas regiões do caroço. Para isto, a equação 21 é separada em uma

contribuição suave deslocalizada dada pelo módulo quadrado das funções de onda e uma contribuição dura localizada nos caroços. As quantidades  $V_{loc}^{ion}$ ,  $\beta_n^l$ ,  $D_{nm}^{(0)}$  e  $Q_{nm}$  determinam completamente o pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt.

Vanderbilt propôs o relaxamento da condição de norma-conservada dos pseudopotenciais de forma que as pseudo-funções de onda se tornem suaves na região do caroço de forma a reduzir drasticamente a energia de corte requerida para descrevê-los. Esta característica é alcançada, tecnicamente, com a introdução de uma condição de ortonormalidade generalizada que modifica a aproximação convencional significativamente.

$$\langle \psi_i | S \{ \mathbf{R}_I \} | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (25)$$

onde S é um operador Hermitiano de sobreposição que depende parametricamente das posições iônicas através de  $|\beta_n^l\rangle$ :

$$S = 1 + \sum_{nm,l} q_{nm} |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (26)$$

com

$$q_{nm} = \int Q_{nm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27)$$

Quando os orbitais,  $\psi_p$ , se encontram no estado fundamental, minimizam a energia total (equação 20) sob a condição da equação 23,

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \Lambda_i S \psi_i(\mathbf{r}) \quad (28)$$

onde  $\Lambda_i$  são os multiplicadores de Lagrange. Uma vez que a parte aumentada da densidade de carga depende das funções de onda

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(\mathbf{r}') \beta_n^l(\mathbf{r}) \langle \beta_n^l | \psi_i \rangle \quad (29)$$

de forma que os termos adicionais aparecem nas equações de Kohn-Sham a partir dos termos dependentes

da densidade na energia total.

Uma vez que a aproximação do pseudopotencial reduz o número de ondas planas requeridos para um determinado sistema em estudo, os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt permite estender as simulações em dinâmica molecular a sistemas contendo elementos da primeira linha e metais de transição, o que não é conseguido utilizando-se os pseudopotenciais de norma-conservada.

## A INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Na tradicional aproximação dinâmico-molecular um sistema de partículas clássicas com coordenadas  $\{\mathbf{R}_j\}$  interage através de um potencial de interação  $V\{\mathbf{R}_j\}$ . Se a configuração de energia mínima é requerida, o sistema é iniciado a alta temperatura que é gradualmente reduzida até as partículas alcançarem uma configuração  $\{\mathbf{R}_j\}_0$  que minimiza  $V\{\mathbf{R}_j\}$ <sup>24</sup>.

Na aproximação de Car-Parrinello, o funcional energia de Kohn-Sham  $E\{c_i\}$  é uma função de um conjunto de coeficientes do conjunto de base de ondas planas  $\{c_i\}$ . Cada coeficiente  $c_i$  pode ser considerado como a coordenada de uma partícula clássica. Para minimizar o funcional energia de Kohn-Sham, estas partículas adquirem uma energia cinética e o sistema é gradualmente esfriado até que o conjunto de coordenadas alcancem o valor  $\{c_i\}_0$  que minimiza o funcional. Desta forma, o problema da resolução dos auto-estados de Kohn-Sham é reduzido a um problema de resolução para um conjunto de equações de movimento clássicas. Seguindo tal linha de raciocínio, Roberto Car e Michelle Parrinello formularam seu método na linguagem da dinâmica molecular de forma a tratar as funções de onda eletrônica como variáveis dinâmicas.

Embora o método de Car-Parrinello<sup>6</sup> fosse considerado primeiramente como um esquema para realizar simulações dinâmicas *ab initio*, o tratamento dinâmico-molecular dos graus de liberdade eletrônico introduzidos no método pode ser usado para calcular diretamente os auto-estados auto-consistentes de Kohn-Sham de um sistema. Neste caso, o método opera realizando uma série de iterações que melhoram um conjunto de funções de onda tentativa até que elas se convergem eventualmente aos auto-estados de Kohn-Sham. Contudo, para a realização do cálculo de

pseudopotencial para a energia total é necessário encontrar o estado eletrônico que minimize o funcional energia de Kohn-Sham<sup>24</sup>. Para realizar este processo indiretamente, procurando pelo Hamiltoniano auto-consistente de Kohn-Sham o sistema pode ser levado a instabilidades, de forma que estas instabilidades não seriam encontradas se o funcional energia de Kohn-Sham fosse minimizado diretamente porque este apresenta normalmente um mínimo de energia bem definido. Uma procura por este mínimo de energia não levaria a instabilidades na evolução da configuração eletrônica.

A minimização da energia, ou a otimização da geometria molecular, de um sistema é um processo iterativo que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimizam a energia potencial do sistema em estudo consistindo em percorrer a superfície de potencial na direção em que a energia decresce de maneira que o sistema é levado a um mínimo de energia local próximo. A minimização da energia faz uso de uma pequena parte do espaço de configurações e com os ajustes nas posições atômicas, as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre as ligações e os contatos de Van der Waals são relaxados. Os algoritmos que podem ser utilizados para se conseguir a minimização do funcional energia de Kohn-Sham são o *Steepest Descent*, o *Damp* e o *Conjugate Gradient*<sup>24</sup>.

Para que se realize a dinâmica molecular de Car-Parrinello, pode-se seguir o seguinte caminho:

É importante que, para uma dada configuração inicial, o sistema seja levado tão próximo quanto possível ao seu estado fundamental;

A integração numérica das equações de movimento se inicia dadas as condições iniciais para  $R_i(0)$  e  $\psi_i(r,0)$  e as condições iniciais adequadas sobre as velocidades. Desta forma, a energia cinética eletrônica fictícia deve ser pequena o suficiente;

Se a massa fictícia  $\mu$  é pequena o bastante e contanto que a energia cinética eletrônica fictícia seja muito pequena, se encontra que as trajetórias iônicas resultantes se aproximam do movimento iônico adiabático e, assim pode-se avaliar as medidas estatísticas adequadas como na dinâmica molecular microcanônica usual.

A dinâmica molecular *ab initio* é uma dinâmica molecular para um sistema aumentado (graus de liberdade eletrônico e iônico) com requerimento adicional de que

os elétrons devem seguir a evolução de seus estados fundamentais instantâneos levados pela dinâmica iônica e que sua energia cinética deve permanecer muito pequena. Isto é o mesmo que dizer que o sistema deve permanecer em um estado meta-estável o que corresponde a uma temperatura muito baixa para o subsistema eletrônico em comparação à temperatura iônica.

A mesma estratégia utilizada pelos cálculos de dinâmica molecular clássica para a solução das equações de movimento pode ser aplicada na dinâmica molecular de Car-Parrinello para as soluções das equações de movimento. Os algoritmos que podem ser utilizados para se integrar as equações de movimento 13 e 14, são o Verlet<sup>25,26,27,28</sup> e o Velocity Verlet<sup>26,27,28</sup>.

Na equação de movimento eletrônica, dada pela equação 13, a força

$$-\frac{\delta}{\delta\psi_i^*(t)}E(\{\psi_i\},\{R_i\}) = -\hat{h}^{KS}\psi_i(t) \quad (30)$$

é o gradiente do funcional energia de Kohn-Sham para o ponto no espaço de Hilbert que corresponde à função de onda  $\psi_i$ . Os multiplicadores de Lagrange adicionam forças  $A_{ij}\psi_i$  para a força  $-\hat{h}^{KS}\psi_i(t)$ . Estas forças asseguram que as funções de onda eletrônica permaneçam ortonormais quando são propagadas ao longo de suas trajetórias dinâmico-moleculares<sup>29</sup>. As equações de movimento dinâmico-moleculares forçadas para os estados eletrônicos (equação 13) asseguram que as funções de onda eletrônica permaneçam ortonormais a todo instante. Com isso, ocorre a conservação da energia total nos graus de liberdade eletrônico para o sistema, quando se mantém os íons em posições fixas enquanto que os multiplicadores de Lagrange devem ser variados continuamente ao longo do tempo. Desta forma, ocorre a exigência, por parte das equações dinâmico-moleculares, de que os multiplicadores de Lagrange devem ser avaliados a separações no tempo infinitamente pequenas, ou seja, as variações dos multiplicadores de Lagrange em um passo é negligenciada e são aproximados a um valor constante durante este passo. Neste caso, as funções de onda não seriam exatamente ortonormais no final do passo e uma separação da ortonormalização do passo é necessária nos cálculos. Com isso, chega-se à equação de movimento

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -[\hat{h}^{KS} - \Lambda_i] \psi_i \quad (31)$$

Quando os orbitais de Kohn-Sham forem mantidos ortogonais quando a aceleração for nula,  $\psi_i(t) = 0$ , a função  $\psi_i$  será um auto-estado exato do Hamiltoniano de Kohn-Sham,  $h^{KS}$ ,

$$\hat{h}^{KS} \psi_i = \Lambda_i \psi_i \quad (32)$$

Uma vez que as acelerações dos coeficientes foram calculadas, as equações de movimento para os coeficientes dos estados de base de ondas planas devem ser integrados. O algoritmo Verlet<sup>6,25,26,27,28</sup> foi originalmente empregado por Car e Parrinello para a integração das equações de movimento. Este algoritmo é obtido de uma equação diferencial de segunda ordem para a derivada segunda. Dado o valor do  $i$ -ésimo estado eletrônico para o próximo passo,  $\psi_i(\Delta t)$ ,

$$\psi_i(\Delta t) = 2\psi_i(0) - \psi_i(-\Delta t) + \Delta t^2 \ddot{\psi}_i(0) \quad (33)$$

onde  $\Delta t$ , é o tamanho do passo,  $\psi_i(0)$  é o valor do estado no tempo atual,  $\psi_i(-\Delta t)$  é o valor do estado no próximo passo. A substituição de  $\ddot{\psi}_i$  da equação 31 na equação 33 fornece

$$\psi_i(\Delta t) = 2\psi_i(0) - \psi_i(-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} [\hat{h}^{KS} - \Lambda_i] \psi_i(0) \quad (34)$$

A integração da equação de movimento eletrônica se dá de modo que as restrições de ortonormalidade (equação 08) sejam obedecidas a todo tempo. A solução das equações de movimento forçadas foi modelada na aproximação de Ryckaert<sup>30</sup> e colaboradores de onde o algoritmo Verlet é utilizado para prever a evolução não-forçada dos orbitais de acordo com

$$|\dot{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle = 2|\psi_i(t)\rangle - |\psi_i(t - \Delta t)\rangle - \frac{\Delta t^2}{\mu} \hat{h}^{KS} |\psi_i(t)\rangle \quad (35)$$

Os orbitais tentativa são, então, corrigidos adicionando as restrições de força

$$|\psi_i(t + \Delta t)\rangle = |\dot{\psi}_i(t + \Delta t)\rangle + \sum X_{ij} |\psi_j(t)\rangle \quad (36)$$

de onde  $X_{ij} = (\Delta t^2/\mu) \Lambda_{ij}$ . Os multiplicadores de Lagrange são calculados impondo a condição de ortonormalidade sobre os orbitais  $|\psi_i(t + \Delta t)\rangle$ . Substituindo a equação 36 na equação 08, chega-se a uma equação matricial satisfeita pela matriz  $X$  como segue

$$XX^\dagger + XB + B^\dagger X^\dagger = I - A \quad (37)$$

onde:

$$A_{ij} = \langle \dot{\psi}_i(t + \Delta t) | \dot{\psi}_j(t + \Delta t) \rangle,$$

$$B_{ij} = \langle \psi_i(t) | \dot{\psi}_j(t + \Delta t) \rangle,$$

$$A = I + O(\Delta t^2) \text{ e}$$

$$B = I + O(\Delta t).$$

A equação 37 pode ser resolvida iterativamente utilizando-se a equação

$$X_{(n+1)} = \frac{1}{2} [I - A + X_{(n)}(I - B) + (I - B^\dagger)X_{(n)} - X_{(n)}^2] \quad (38)$$

começando da tentativa inicial

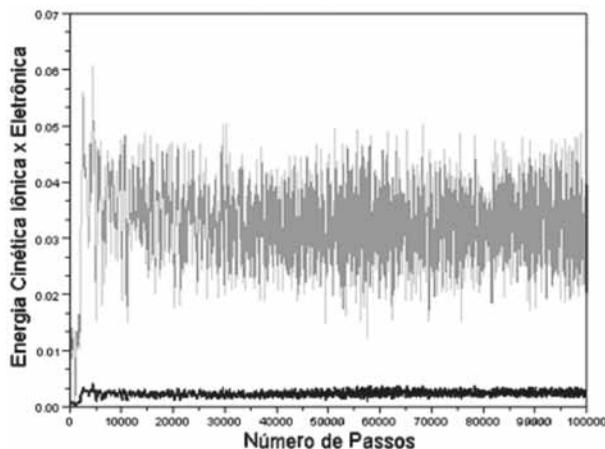
$$X_{(0)} = \frac{1}{2}(I - A). \quad (39)$$

A matriz  $X$  é, então, usada na equação 36 para produzir orbitais corretos a  $t + \Delta t$ . Porém, as velocidades não são tratadas explicitamente e devem ser obtidas de forma indireta pela equação

$$|\dot{\psi}_i(t)\rangle = \frac{|\psi_i(t + \Delta t)\rangle - |\psi_i(t - \Delta t)\rangle}{2\Delta t} \quad (40)$$

## O CONTROLE DA ADIABATICIDADE DO SISTEMA

A principal idéia acerca da introdução do método de dinâmica molecular de Car-Parrinello é contornar a minimização explícita do funcional energia, que desfaz a aproximação adiabática<sup>4</sup>, através de uma dinâmica Newtoniana clássica fictícia que oscila ao redor do mínimo de energia. Isto é alcançado graças ao parâmetro de massa fictícia associada à dinâmica dos graus de liberdade eletrônico.



**Figura 1:** Separação adiabática ocorrida entre as energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico. A energia cinética eletrônica é representada por azul e a energia cinética por verde. Pode-se observar que o subsistema eletrônico contém elétrons “frios” uma vez que apresenta menor energia em relação aos íons.

Assim, a massa fictícia representa um papel importante no controle da adiabaticidade dos sistema e é escolhida de tal forma que a função de onda se adapte às mudanças das posições nucleares e a transferência de energia entre os graus de liberdade eletrônico e nuclear seja evitada<sup>31</sup>. A massa fictícia também pode ser chamado de “parâmetro de adiabaticidade”. A Figura 1 mostra a separação adiabática entre as energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico, nas quais a energia cinética eletrônica é representada por azul e a energia cinética iônica por verde.

Os desvios da aproximação adiabática quântica são esperados sempre que a diferença no espectro de excitação eletrônica é tal que as frequências de transição eletrônica se tornem iguais ou menores que as frequências típicas do movimento iônico<sup>31,32,33</sup>. A aproximação adiabática quântica nos permite separar os graus de liberdade eletrônico e iônico de tal forma que uma medida parcial das variáveis eletrônica e o limite clássico sobre os graus de liberdade iônico é equivalente a introduzir um sistema iônico clássico efetivo, onde um Hamiltoniano é a soma de um termo  $H_1^0(\{R_j\}, \{\dot{R}_j\})$ , formado pela energia cinética iônica e pela interação íon-íon ( $\{R_j\}$  é a posição iônica e  $\{\dot{R}_j\}$  é a velocidade iônica), e de um termo  $F\{R_j\}$ , a energia livre de um gás eletrônico não-homogêneo na presença de íons fixados nas posições  $\{R_j\}$ . A energia livre pode ser avaliada pela Teoria do Funcional Densidade

o estado fundamental eletrônico em termos da densidade  $\rho(r)$  é obtido pela minimização de  $F\{\rho\}$  considerado como funcional de  $\rho(r)$ .

Na dinâmica molecular de Car-Parrinello, graças aos orbitais serem tratados como graus de liberdade clássicos, da mesma forma que o sistema iônico o é, existe uma energia (que inclui a energia cinética associada ao movimento clássico fictício dos orbitais) que é perfeitamente conservada (equação 16) contanto que o tamanho do passo que é utilizado seja pequeno o bastante para integrar adequadamente as equações de movimento. Por outro lado, embora a quantidade conservada em Born-Oppenheimer seja a energia total fisicamente significativa do sistema de elétrons e íons, sua conservação na prática é sempre imperfeita. Existe sempre um erro na energia total calculada em uma simulação de Born-Oppenheimer porque os orbitais eletrônicos nunca são perfeitamente convergidos ao estado fundamental<sup>31</sup>. Embora a magnitude deste erro possa ser sistematicamente reduzido, por mais convergida que seja a minimização do sistema eletrônico para cada passo do tempo, quaisquer dessas melhorias na precisão devem sempre ser balanceadas pelo envolvimento do custo computacional.

Para entender como controlar a adiabaticidade, é necessário considerar a dinâmica gerada pela equação de movimento eletrônica de Car-Parrinello (equação 13) quando os íons são mantidos imóveis. Embora esta idéia seja inteiramente clássica, esta dinâmica reproduz o espectro dos estados eletrônicos. Em particular, é possível mostrar que para pequenos desvios no estado fundamental o espectro de frequência é dado por<sup>32</sup>

$$\omega_{ij} = \left[ \frac{2(\epsilon_i - \epsilon_j)}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (41)$$

onde  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  são os autovalores dos orbitais ocupados e desocupados, respectivamente<sup>34</sup>. A frequência eletrônica mais baixa possível é

$$\omega_e^{\min} = \left( \frac{2E_{\text{dif}}}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (42)$$

Pela equação acima pode-se concluir que  $\omega_e^{\min}$  aumenta com a raiz quadrada da diferença da energia

eletrônica,  $E_{\text{dif}}$ , entre o mais baixo orbital desocupado e o mais alta orbital ocupado, ou pelo decréscimo do valor de  $\mu$ . Para garantir a separação adiabática, a diferença na frequência  $\omega e^{\text{min}} - \omega n^{\text{max}}$ , onde  $\omega n^{\text{max}}$  é a mais alta frequência nuclear, seria tão grande quanto possível. Uma outra forma para se controlar a adiabaticidade do sistema é ajustar o tamanho do passo ao valor do parâmetro de adiabaticidade. Contudo, um caminho não tão seguro de manter o tamanho do passo e ainda aumentar o tamanho de  $\mu$  é escolher massas nucleares pesadas<sup>35</sup>.

## COMO CONTROLAR A TEMPERATURA

Visto que as funções de onda eletrônica na estrutura do funcional densidade<sup>7,8</sup> são significativas somente se as funções de onda estão em seus estados fundamentais para cada configuração atômica instantânea, elas devem residir na superfície de Born-Oppenheimer. Isto implica que os dois subsistemas, funções de onda eletrônica e posições nucleares, não devem estar em equilíbrio térmico entre si; a temperatura relacionada às funções de onda eletrônica devem estar muito baixas comparadas à temperatura fisicamente relevante do subsistema iônico. De acordo com as equações de movimento de Car-Parrinello, os núcleos evoluem no tempo a certa temperatura física instantânea  $\alpha \sum_I M_I R_I^2$ , enquanto que a “temperatura fictícia”  $\alpha \sum_i \mu_i \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle$  é associada aos graus de liberdade eletrônicos. Isto significa dizer que o subsistema eletrônico está próximo a sua energia mínima instantânea,  $\min_{\{\psi_i\}} \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle$ , quando sua temperatura é baixa, isto é, próxima à superfície de Born-Oppenheimer (costuma-se utilizar a terminologia “elétrons frios” para designar a baixa temperatura do subsistema eletrônico). Assim, uma função de onda no estado fundamental otimizada para a configuração inicial do núcleo permaneceria próxima ao seu estado fundamental durante a evolução no tempo se é mantida a uma temperatura suficientemente baixa. Por outro lado, todavia, os núcleos são mantidos a uma temperatura muito alta, de forma que o objetivo é separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons tal que o rápido subsistema eletrônico permaneça frio ao longo do tempo, mas ainda siga o lento movimento iônico adiabaticamente ou instantaneamente. Isto pode ser alcançado em dinâmica clássica não-linear via desacoplamento dos dois subsistemas. Contudo, quando o equilíbrio térmico é alcançado, as funções de onda

eletrônica tendem a se aquecer e deixar a superfície de Born-Oppenheimer, acompanhada pelo resfriamento do subsistema iônico. A condição essencial para a prática do método de Car-Parrinello é que esta transferência de calor seja suficientemente baixa para permitir simulações a longos períodos de tempo antes da dinâmica produzir resultados não-físicos.

Uma aproximação que controla a temperatura individual dos dois subsistemas e minimiza a perturbação do movimento iônico é obtido de uma extensão do esquema de dinâmica molecular à temperatura constante introduzida por Nosé<sup>36,37</sup> e reformulada por Hoover<sup>38</sup>. No esquema original, uma variável adicional termostática é introduzida de forma que seja capaz de gerar um ensemble canônico a uma temperatura prefixada. Posteriormente, Nosé<sup>39</sup> generalizou esta idéia introduzindo várias variáveis que podem manter diferentes porções dos sistemas a diferentes temperaturas. O acoplamento separado de termostatos de Nosé-Hoover nas equações de movimento de Car-Parrinello, aos subsistemas eletrônico e iônico, permite um contrabalanceio entre o fluxo de energia dos íons para os elétrons de modo que os elétrons permaneçam frios, mantendo a adiabaticidade.

Blöchl e Parrinello<sup>40</sup>, em 1992, acoplaram a dinâmica de Car-Parrinello a dois termostatos, um para os elétrons e outro para os íons. Fois e colaboradores<sup>41</sup> aplicaram termostatos independentes em um esquema de densidade de spin local para o spin-orbital up e spin-orbital down para controlar a adiabaticidade em sistemas com quebra e formação de ligação química.

No esquema usual de Nosé-Hoover<sup>36,37,38,39</sup>, as equações de movimento de Car-Parrinello (equações 12 e 13) são modificadas de forma a inserir os termostatos

$$\mu |\dot{\psi}_i(t)\rangle = -f_i \hat{H} |\psi_i(t)\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle - \mu \eta |\dot{\psi}_i(t)\rangle \quad (43)$$

$$M_I \ddot{R}_I = F_I - M_I \xi \dot{R}_I \quad (44)$$

onde  $Q_e$  e  $Q_R$  são as massas dos termostatos para os termostatos eletrônico e iônico, respectivamente,  $E_e$  é a energia cinética eletrônica desejada,  $T$  é a temperatura física da simulação,  $g$  é o número de graus de liberdade

$$Q_e \ddot{\eta} = 2 \left[ \mu \sum_i \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_e \right] \quad (45)$$

$$Q_R \ddot{\xi} = \left[ \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - gkT \right] \quad (46)$$

iônico e  $k$  é a constante de Boltzmann. A energia cinética fictícia das funções de onda eletrônica flutua sobre um valor médio  $E_e$  e a energia cinética média dos íons é  $gkT$ . As equações de movimento 43 e 44 conservam energia, onde  $F_I = -\partial E / \partial R_I$ . O último termo de cada equação é um termo de fricção que acopla as funções de onda e a dinâmica iônica aos termostatos de Nosé. As variáveis do termostato  $\eta$  e  $\xi$  evoluem de acordo com

$$\begin{aligned} \varepsilon = \mu \sum_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \\ \frac{1}{2} Q_e \dot{\eta}^2 + \frac{1}{2} Q_R \dot{\xi}^2 + 2E_e \eta + gT \xi \end{aligned} \quad (47)$$

O uso do termostato de Nosé-Hoover permite, em princípio, manter os elétrons frios em relação aos íons de modo que eles permaneçam adiabaticamente sobre a superfície de Born-Oppenheimer. Visto que as simulações de Car-Parrinello são realizadas distantes do equilíbrio, em relação às temperaturas eletrônicas e iônicas, controlar a temperatura com um termostato simples pode ser difícil de forma que não há como controlar as flutuações das próprias variáveis do termostato e, portanto, mantê-los sob aquecimento. No entanto, quando se introduz um conjunto de termostatos<sup>42</sup>, se elimina as flutuações descontroladas nos graus de liberdade dos termostatos que pode resultar na separação adiabática incompleta e produz globalmente um melhor controle na temperatura.

O método da cadeia de Nosé-Hoover é implementado introduzindo um conjunto de variáveis de termostato  $\{\eta_1, \dots, \eta_M\}$  para os elétrons e um conjunto  $\{\xi_q, \dots, \xi_p\}$  para os íons. As equações de movimento de cadeia de Nosé-Hoover para os elétrons são dadas por

$$\begin{aligned} \mu |\dot{\psi}_i(t)\rangle = -f_i \hat{H} |\psi_i(t)\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle - \mu \dot{\eta} |\dot{\psi}_i(t)\rangle, \\ Q_e^{(1)} \dot{\eta}_1 = 2[\mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_e] - Q_e^{(1)} \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2, \\ Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda = \left[ Q_e^{(\lambda-1)} \dot{\eta}_{\lambda-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda \dot{\eta}_{\lambda+1}, \end{aligned} \quad (48)$$

com  $\lambda = 2, 3, \dots, M-1$

$$Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M = \left[ Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right]$$

onde  $\beta_e$  fixa a temperatura da cadeia de termostatos para os elétrons. Em princípio,  $\beta_e$  seria escolhido tal que  $1/\beta_e = 2E_e/N_e$  onde  $N_e$  é o número de graus de liberdade dinâmicos necessários para parametrizar os orbitais eletrônicos menos o número de condições de restrição. No entanto,  $N_e$  é usualmente tão grande quanto fazer  $1/\beta_e$  e  $Q_e^{(\lambda)}$  impraticavelmente pequeno para o uso de simulações reais. Uma vez que as quantidades fisicamente relevantes são muito insensitivas para a escolha de  $1/\beta_e$ , se escolheria um valor menor do que  $2E_e$  mas um valor que é praticamente grande, por exemplo,  $2E_e/N'_e$ , onde  $N'_e$  é o número de graus de liberdade físicos do elétron. É observado que esta escolha arbitrária não tem efeito de medida sobre a dinâmica interna da cadeia de termostatos para os elétrons. Similarmente para os íons, é dado que

$$\begin{aligned} M_I \ddot{R}_I = F_I - M_I \dot{\xi} \dot{R}_I, \\ Q_R^{(1)} \ddot{\xi}_1 = [\sum_I M_I \dot{R}_I^2 - gkT] - Q_R^{(1)} \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2, \\ Q_R^{(v)} \ddot{\xi}_v = [Q_R^{(v-1)} \dot{\xi}_{v-1}^2 - kT] - Q_R^{(v)} \dot{\xi}_v \dot{\xi}_{v+1}, \end{aligned} \quad (49)$$

onde  $v = 2, 3, \dots, P-1$ ,

$$Q_R^{(P)} \ddot{\xi}_P = [Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - kT].$$

Podemos observar que as equações 48 e 49 apresentam energia conservada

$$\begin{aligned} \varepsilon = \mu \sum_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \\ E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{\lambda=1}^M \frac{1}{2} Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda^2 + \\ \sum_{v=1}^P \frac{1}{2} Q_R^{(v)} \dot{\xi}_v^2 + 2E_e \eta_1 + \\ gkT \xi_1 + \sum_{\lambda=2}^M \frac{\eta_\lambda}{\beta_e} + \sum_{\lambda=2}^M kT \xi_\lambda. \end{aligned} \quad (50)$$

Tem-se, ainda, que nas equações 48 e 49 existem sempre um termostato que não é termostatado. Se as cadeias são longas o bastante, então a presença de elemento não termostatado teria um efeito negligenciável sobre a cadeia. Contudo, foi proposto que para o final da cadeia ser vinculado o acoplamento de um  $M$ -ésimo e um  $P$ -ésimo termostato para o  $(M-1)$ -ésimo e  $(P-1)$ -ésimo termostato,

de modo que as flutuações na temperatura de todos os termostatos possam ser controladas. Esta modificação é alcançada fazendo-se uma mudança nas equações para os dois últimos elementos da cadeia obtendo

$$Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M = \left[ Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M \dot{\eta}_{M-1}$$

e

$$Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1} = \left[ Q_e^{(M-2)} \dot{\eta}_{M-2}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] + \left[ Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_M \dot{\eta}_{M-1} \quad (51)$$

para os elétrons, e

$$Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P = \left[ Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - kT \right] - Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P \dot{\xi}_{P+1}$$

e

$$Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1} = \left[ Q_R^{(P-2)} \dot{\xi}_{P-2}^2 - kT \right] + \left[ Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P^2 - kT \right] - Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_P \dot{\xi}_{P-1} \quad (52)$$

para os íons. O uso das cadeias vinculadas adiciona um  $kT \zeta_{P,I} + (1/\beta_e) \eta_{M,I}$  para a energia conservada.

## AS FORÇAS EM CAR-PARRINELLO

O cálculo das forças que agem sobre os núcleos são de grande importância para a dinâmica molecular de forma que elas são determinadas diretamente da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisas sob um grande limite de situações. No esquema desenvolvido por Car e Parrinello as forças interatômicas não são pré-determinadas antes da dinâmica molecular, mas são calculadas na aproximação de Born-Oppenheimer a partir de cálculos precisos da estrutura eletrônica durante a simulação. A força do íon  $I$ ,  $F_I$ , é o negativo da derivada da energia do sistema em relação à posição do íon  $R_I$ .

$$F_I = -\nabla_I \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial R_I} \quad (53)$$

A avaliação numérica direta da derivada  $-\partial E_{KS}/\partial R_I$  se encontra em termos de aproximação de diferença-finita da energia eletrônica total. As derivadas são calculadas usando as funções de onda no estado fundamental que correspondem às configurações iônicas instantâneas  $\{R_i\}$ .

Quando um íon se move em relação à posição de um

outro íon, as funções de onda devem mudar para os auto-estados auto-consistentes de Kohn-Sham correspondentes à nova posição do íon se o valor do funcional energia de Kohn-Sham é mantido fisicamente significativo. As mudanças nas funções de onda eletrônica contribuem para as forças nos íons. Quando cada  $\psi_i$  é um auto estado do Hamiltoniano a derivada parcial da energia de Kohn-Sham em relação à posição de um íon fornece a força física real sobre o íon. Este resultado é usualmente referido como Teorema de Hellmann-Feynman<sup>4,11</sup>.

## REFERÊNCIAS

1. Alder, B. J. e Wainwright, T. E. J.; *Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1207.
2. Gibson, J. B.; Goland, A. N.; Milgram, M.; Vineyard, G.H., *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 1229.
3. Rino, J. P. e Studart, N.; *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 838.
4. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 5 ed, Upper Saddle River: New Jersey, **2000**.
5. Deuffhard, P.; Hermans, J.; Leimkuhler, B.; Mark, A. E.; Reich, S. e Skeel, R. D. *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas*. Springer: Berlin, 1997.
6. Car, R.; Parrinello, M.; *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55* (22), 2471.
7. Hohenberg, P; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, (3B), B864.
8. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.* **1965** *140*, (4A), A1133.
9. Marx, D. e Hutter, J., *Ab initio molecular dynamics: theory and implementation*. John von Neumann Institute for Computing, *3*, 329, 2000.
10. Kirkpatrick, S; Gelett, C. D.; Vecchi, M. P., *Science*. **1983**, *220*, 671.
11. Martin, R. M.; *Electronic Structure – Basic Theory and Practical Methods.*, University Press: Cambridge, 2004.
12. Blöchl, P. E.; *Phys. Rev. B.* **1994**, *50*, 17 953.
13. Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Phys. Rev. B.* **1996**, *54*(

- 11), 169.
14. Herring, C. A.; *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 1169.
15. Phillips, J. C.; Kleinman, L.; *Phys. Rev.* **1959**, *116*, (2), 287.
16. Hamann, D. R.; Schlüter, M. e Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494.
17. Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B.* **1985**, *32*, 8412.
18. Troullier, N., Martins, J. L.; *Phys. Rev. B.* **1991**, *43*, 1993.
19. Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C.; *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494.
20. Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; Schlüter, M.; *Phys. Rev. B.* **1982**, *26*, 4199.
21. Kleinman, L.; Bylander, D. M.; *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425.
22. Laasonen, K.; Pasquarello, A.; Car, R; Lee, C.; Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B.* **1993**, *47*, 142.
23. Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B.* **1990**, *41*, 7892.
24. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Reviews of modern Physics*, **1992**, *64*, (4).
25. Verlet, L.; *J. Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
26. Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. J.; *Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1302.
27. Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. J. *Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 1316.
28. Hutter, J.; Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. J. *Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 859.
29. Broughton, J.; Khan, F. *Phys. Rev. B.*, **1989**, *40*, 12 098.
30. Ryckaert, J., Ciccotti, G.; Berendsen, J. C.; *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327.
31. Tangney, P.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044111.
32. Pastore, G.; Smargiassi, E.; Buda, F.; *Phys. Rev. A.* **1991**, *44* (10), 6334.
33. Tangney, P.; Scandolo, S.; How well.; *J. Chem Phys.* **2002**, *116* (1), 14.
34. Sprik, M.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2283.
35. Remler, D. K.; Madden, P. A.; *Mol. Phys.* **1990**, *70*, 921.
36. Nosé, S.; *Mol. Phys.*, **1984**, *52*, 255.
37. Nosé, S.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
38. *Phys. Rev. A.*, **1985**, *31*, 1695.
39. Nosé, S.; *Mol. Phys.*, **1986**, *57*, 187.
40. Blöchl, P. E.; Parrinello, M.; *Phys. Rev. B.*, **1992**, *45*, 16, 9413.
41. Fois, E. S.; Penman, J. I.; Madden, P. A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6361.
42. Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nosé-Hoover Chains.; *J. of Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2635.

---

Antônio S. N. Aguiar<sup>1\*</sup>,  
Ademir J. Camargo<sup>1\*\*</sup>,  
Solemar S. Oliveira<sup>1\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

\*E-mail: toninho.quimica@hotmail.com

\*\*E-mail: ajc@hotmail.com

\*\*\*E-mail: solemar@ueg.com.br