Influência de funcionais de densidade sobre o NaCl, TiO_2 e C_{graf}

Leonardo Konopaski Andreani (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Sergio Ricardo de Lazaro (Orientador), e-mail: srlazaro@uepg.br, Renan Augusto Pontes Ribeiro (Co-orientador).

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

1.06.00.00-0 Química/1.06.03.00-0 Físico-Química.

Palavras-chave: simulação, DFT, tipos de ligação.

Resumo

A diferença entre ligações químicas é responsável por mudanças nas propriedades dos materiais, ligações químicas de características de densidades eletrônicas muito ou pouco compartilhadas são complexas de serem representadas por um único funcional de densidade. Essa complexidade é causada pela grande versatilidade de distribuição da densidade eletrônica entre átomos diferentes. Assim, nós investigamos materiais, altamente iônicos (NaCl), iônico-covalente (TiO_2 - Anatase e Rutilo) e altamente covalente (C_{graf}), para avaliar o efeito de diferentes funcionais de troca e correlação. Os funcionais escolhidos foram, um funcional puro (PBE), um funcional híbrido sem parametrização (PBE0) e um funcional híbrido com parametrização (B3LYP); todos os funcionais também foram avaliados com o fator de dispersão de Grimme (D). Realizou-se combinações entre diferentes conjuntos de base para todos os átomos gerando 240 cálculos.

Introdução

Nos últimos anos, estudos envolvendo o desenvolvimento de materiais têm se solidificado. Nesse aspecto, métodos teórico-computacionais de simulação têm atraído elevado interesse científico devido ao tratamento mais preciso dos efeitos de troca e correlação, recursos computacionais mais poderosos, algoritmos numéricos mais eficientes e a introdução de inúmeros pacotes livres e comerciais para o desenvolvimento de tais simulações. Atualmente, a Teoria do Funcional de Densidade (TDF ou DFT), iniciada em 1964 por Hohenberg-Kohn, é a aproximação mais utilizada na literatura. Essa teoria pode ser entendida como uma reformulação da mecânica quântica porque não se baseia na função de onda, mas sim, na densidade eletrônica (ρ). Além disso, tal metodologia permitiu descrever a energia de troca e correlação como um funcional da densidade eletrônica. Embora os teoremas digam que há um funcional de troca e correlação, o mesmo é desconhecido, requerendo inúmeras aproximações. Dessa forma, a busca por funcionais que descrevam de maneira precisa as propriedades físicas e químicas dos materiais em relação a resultados experimentais é uma etapa fundamental em Química Computacional..

O NaCl é um sólido iônico e sua estrutura cristalina é descrita a partir da simetria cúbica de face centrada Fm-3m (225) e possui parâmetros de rede a = b = c = 5,640Å[1]. Esse material apresenta Bulk Modulus de 26,6GPa[2]. Materiais isolantes possuem Band-Gap superior a 4eV, o NaCl possui um Bang-Gap de 8,97eV,

portanto o cloreto de sódio é considerado isolante. O NaCl é um representante dos sólidos iônicos muito conhecido e reportado.

O TiO_2 possui diversos polimorfos, neste trabalho foram escolhidas as fases Rutilo e Anatase, sendo que estas são as mais comuns a pressão ambiente. O TiO_2 na fase Rutilo é um semicondutor e sua estrutura cristalina é $P4_2/mnm$ (136) caracterizado pelos parâmetros de rede a = b = 4,594Å e c = 2,959Å[3]. Esse material apresenta Bulk Modulus de 211GPa. O Rutilo possui um Bang-Gap de 3,0eV, portanto o material é considerado semicondutor. A Anatase é um material que possui simetria $I4_1/amd$ (141) e parâmetros de rede a = b = 3,785Å e c = 9,512Å, Bulk Modulus de 179GPa[4], e Band-Gap de 3,2eV.

A estrutura do C_{graf} é dada pelo empilhamento de folhas de átomos de carbono, conhecidas como grafeno. O C_{graf} é descrito pela simetria $P6_3/mmc$ (194) e parâmetros a = b = 2,440Å e c = 6,880Å, Bulk Modulus de 29,5GPa[5]. O grafite é um material anisotrópico, ou seja, o Band-Gap depende da direção em que a corrente é aplicada, entre suas folhas o seu Band-Gap é de ~ 1eV e nas folhas seu Band-Gap é muito pequeno, dando uma característica de material condutor.

Nesse estudo, propomos a investigação sistemática dos funcionais PBE, B3LYP, PBE0, PBE+D, B3LYP+D e PBE0+D na reprodução das propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas de materiais com diferentes características químicas.

Metodologia computacional

Modelagens computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foram desenvolvidas com os funcionais PBE, B3LYP e PBE0 com e sem as respectivas correções de dispersão (+D), estes foram implementadas no software CRYSTAL09[6]. As estruturas cristalinas dos materiais foram descritas a partir das simetrias e parâmetros de rede já apresentados na introdução. Os modelos foram avaliados a partir da estrutura ajustada. Todas as simulações foram baseadas em combinações de conjuntos de base, as tabelas a seguir mostram as combinações utilizadas para cada material.

Tabela 1. Combinação dos conjuntos de base para os átomos de Na e Cl.

Basis set		Cl		
		TZVP	86-311G	HAYWLC-31G
Na	TZVP	1	2	3
	8-511(1d)G	4	5	6

Tabela 2. Bases utilizadas para representar os átomo de Ti e O.

Basis set		O		
		8-411	TZVP	6-31d1
Ti	86-411(d31)G	1	2	3
	TZVP	4	5	6

Tabela 3. Bases utilizadas para representar o átomo de C na estrutura do grafite.

Basis set		
C	6-21G*	1
	TZVP	2

Resultados e Discussão

Para a análise dos resultados foram utilizados as melhores combinações de conjuntos de base e funcionais, e os dados foram comparados com valores experimentais encontrados na literatura de parâmetros de rede, Band-Gap e Bulk Modulus.

O funcional PBE0 junto com a combinação de conjuntos de base 3, foi a que melhor representou as propriedades do material de caráter iônico (NaCl). De um modo geral, a geometria molecular ou a estrutura cristalina é muito bem descrita por qualquer nível investigado. Analisando os valores do erro de Band-Gap, observa-se que todos os funcionais tem um erro em módulo superior a 10,8%, tendo o funcional PBE+D apresentando melhor descrição da propriedade eletrônica. O Band-Gap mostrou variação em todos os funcionais e com valores subestimados e sobre-estimados, todos os funcionais híbridos subestimaram o Band-Gap, enquanto, o funcional sem parametrização PBE sobre-estimou essa propriedade. Para os resultados de Bulk Modulus se observa que os funcionais ausentes da correção da Energia de Dispersão apresentam menores erros do que com o +D. O funcional B3LYP representou a propriedade elástica com um erro de 4,8%, em seguida o PBE0 com um erro de -4,8% e o PBE com -7,4%. O Bulk Modulus foi pouco representado para simulações onde foi adicionado o fator de dispersão de Grimme (+D), mostrando que interações a longa distância para um sólido extremamente iônico não são de grande auxílio para essa propriedade. De modo geral, devido ao sistema ser altamente iônico, ou seja, uma grande separação de cargas funcionais que representem de modo mais completo a energia de troca-correlação, tais como, B3LYP, B3LYP+D, PBE0 e PBE0+D simularam muito bem os parâmetros estruturais, subestimaram o Band-Gap e tiveram menor desvio sem o fator de dispersão (D) para o Bulk Modulus. Todavia, os funcionais PBE e PBE+D representaram bem os parâmetros de rede, sobre-estimaram o Band-Gap e o fator de dispersão aumentou o desvio para o Bulk Modulus.

Para a Anatase o funcional B3LYP junto com a combinação de conjunto de base 6 foi a que melhor descreveu as propriedades da Anatase. De um modo geral o parâmetro de rede a = b foi bem representado por todos os funcionais com erros em módulo inferiores a 1% e o funcional PBE0 não obteve nenhum erro nesse parâmetro estrutural, o parâmetro c obteve um maior erro, e este foi subestimado por todos os funcionais, e foi melhor representado pelo funcional B3LYP juntamente com o conjunto de base 6 obtendo erro de 1,5%. O parâmetro eletrônico foi subestimado pelos funcionais PBE e PBE+D, e os funcionais B3LYP e B3LYP+D demonstraram essa propriedade com os menores valores de erro em módulo com erro de 17,4%. Todos os valores de Bulk Modulus foram superestimados com exceção o valor de erro demonstrado pelo funcional PBE, e este mesmo funcional quando aplicado a correção de Grimme melhorou a descrição dessa propriedade, obtendo o menor erro relativo em módulo, com um erro de 1,6%.

A combinação de conjuntos de base que melhor descreveu s atributos do Rutilo foi a combinação 5, e o funcional que melhor representou as suas propriedades do material foi o funcional B3LYP. Os parâmetros de rede foram bem descritos para todos os funcionais com erros inferiores a 1%. Maioria dos funcionais superestimaram o valor de Bulk Modulus, e o único funcional que subestimou o valor melhor calculou essa propriedade, PBE obteve um erro relativo percentual de -2,1%.

Em particular, com a adição do termo de dispersão de Grimme ocorreu erros relativos maiores do que os funcionais sem o termo de dispersão. Assim, existe a possibilidade que o termo de dispersão deva ser ajustado para este material. Em relação a propriedade eletrônica, os funcionais PBE e PBE+D foram os únicos que subestimaram esta propriedade e obtiveram os maiores erros relativos de -43,1% e -43,4%, respectivamente. Os demais funcionais superestimaram o valor de Band-Gap, sendo que, os funcionais B3LYP e B3LYP+D obtiveram os menores valores em módulo dos erros relativos com os valores de 11,5% e 11,7%, respectivamente.

Para o C_{graf} a melhor base para o funcional PBE0 foi a base 1 (6-21G*), observa-se que a base TZVP foi o mais eficiente quanto aos demais funcionais. Os parâmetros de rede a = b foram bem reproduzidos e todos os funcionais superestimaram, já o parâmetro c em um modo geral foi subestimado, com exceção do funcional PBE0 e este obteve o menor erro em módulo do parâmetro c. O Band-Gap foi melhor descrito pelo funcional puro com dispersão de Grimme (PBE+D) com um erro subestimado de 12,9%, já os funcionais híbridos obtiveram maiores erros. A propriedade do Bulk Modulus não foi bem descrita por causa da estrutura lamelar do grafite, onde a compressão entre as folhas (eixo z) é mais suscetível do que na folha (eixos x e y), tal comportamento foi observado porque a pressão simulada foi isostática implicando em grandes erros.

Conclusões

A partir dos resultados discutidos, podemos concluir que o melhor funcional para o NaCl foi o PBE0; enquanto que, para os materiais Anatase, Rutilo e C_{graf} foram B3LYP, B3LYP e PBE, respectivamente. A característica diferente da ligação química mostrou variação entre os melhores funcionais para os compostos estudados, a mudança de fase do TiO_2 não influenciou no funcional. Entre o composto iônico (NaCl) e covalente (C_{graf}) houve mudança entre os funcionais, sendo que, o funcional parametrizado (PBE0) mostrou ser mais eficiente, devido a melhor representação da energia de troca e correlação; todavia, o funcional puro (PBE) foi mais representativo por causa da semelhança entre os elétrons π e a ligação metálica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UEPG,CAPES e Fundação Araucária.

Referências

1 - F. C. Brow, C. Gahwiller, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifley, N. Carrera, ExtremeUltraviolet Spectra of Ionic Crystals, Phys. Rev. B. 2 (1970) 2126-2138.
2 - J. T. Lewis, A. L. Lehoczky, C. V. Briscoe, Elastic Constants of the Alkali Halides at 4.2°K, Phys. Rev. 161 (1967) 877-887.
3 - V. W. H. Baur, Uber die Verfeinerunt der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO2, SnO2, GeO2 und MgF2, Acta Cryst., 9 (1956) 515-520.
4 - T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. S. Olsen, and J. M. Recio, High-pressure polymorphs of anatase TiO2, Phys. Rev. B 61, 14414 (2000).
5 - O. O. Kurakevych, E. G. Solozhenko, V. L. Solozhenko, High-pressure study of graphite-like B-C phases, High Pressure Res. vol. 29, no4 (2009) 605-611.
6 - R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich Wilson, Z. Kristallogr. 220 (2005) 571-573.