

Simulação Atomística

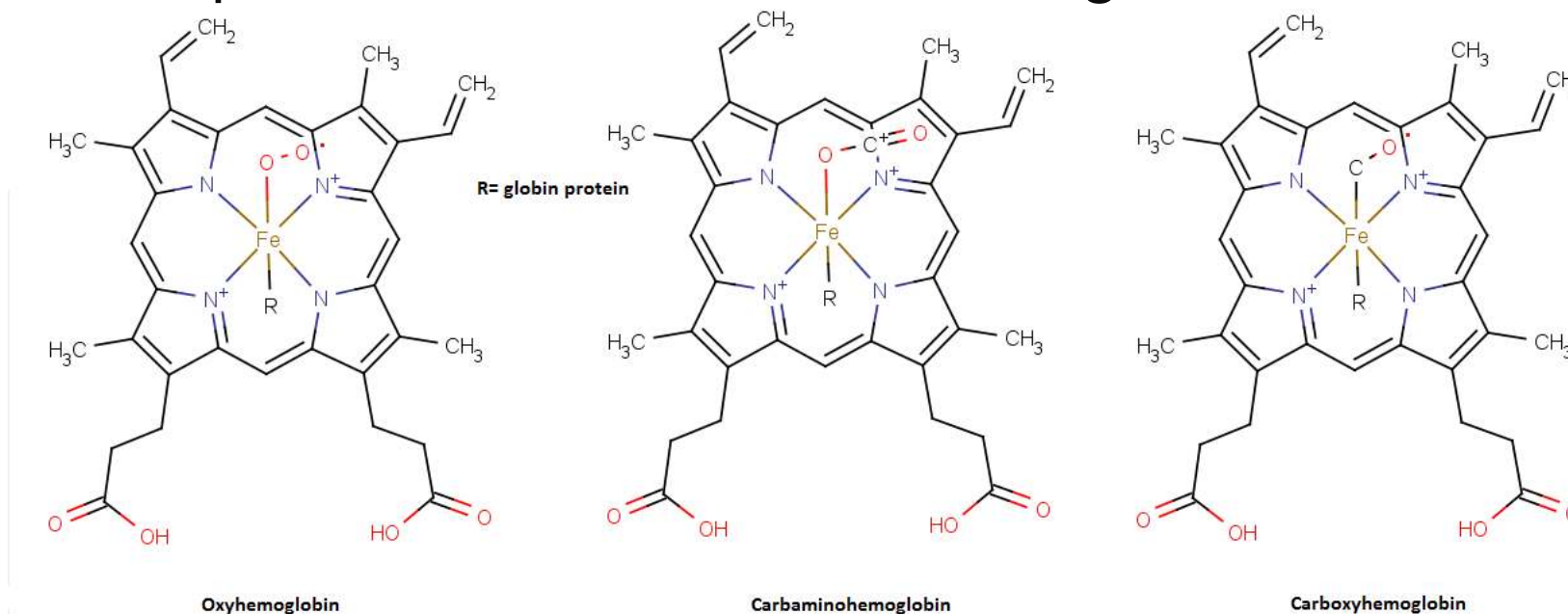
Prof. James Moraes de Almeida



0. Ground state O_2 ($^3\Sigma$) Singlet O_2 ($^1\Delta$)
– 22 kcal higher
-
- The diagram illustrates the electronic structure of molecular oxygen (O_2) in its ground and excited singlet states. On the left, the ground state is the triplet state ($^3\Sigma$), which has two unpaired electrons in the π^* antibonding orbitals. On the right, the excited singlet state ($^1\Delta$) is shown, which is 22 kcal/mol higher in energy. In this state, the two electrons in one π^* orbital are paired, and the other π^* orbital contains one unpaired electron. The transition from the ground state to the singlet state is induced by light ($h\nu$).

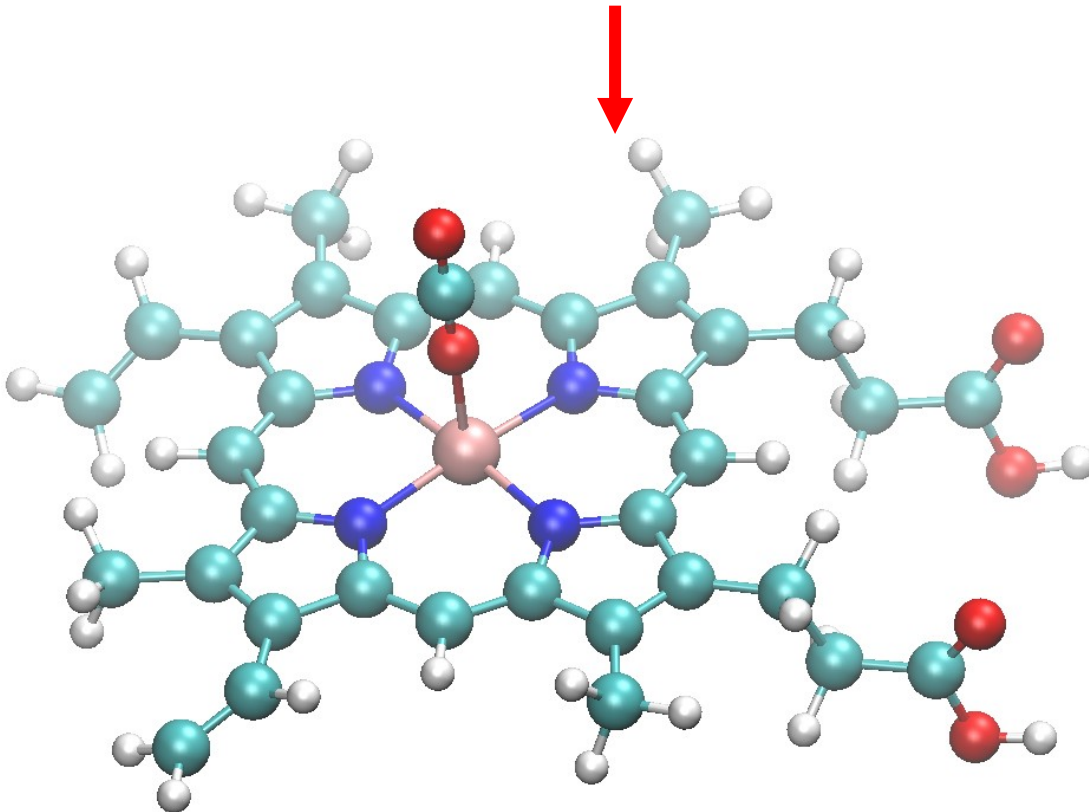
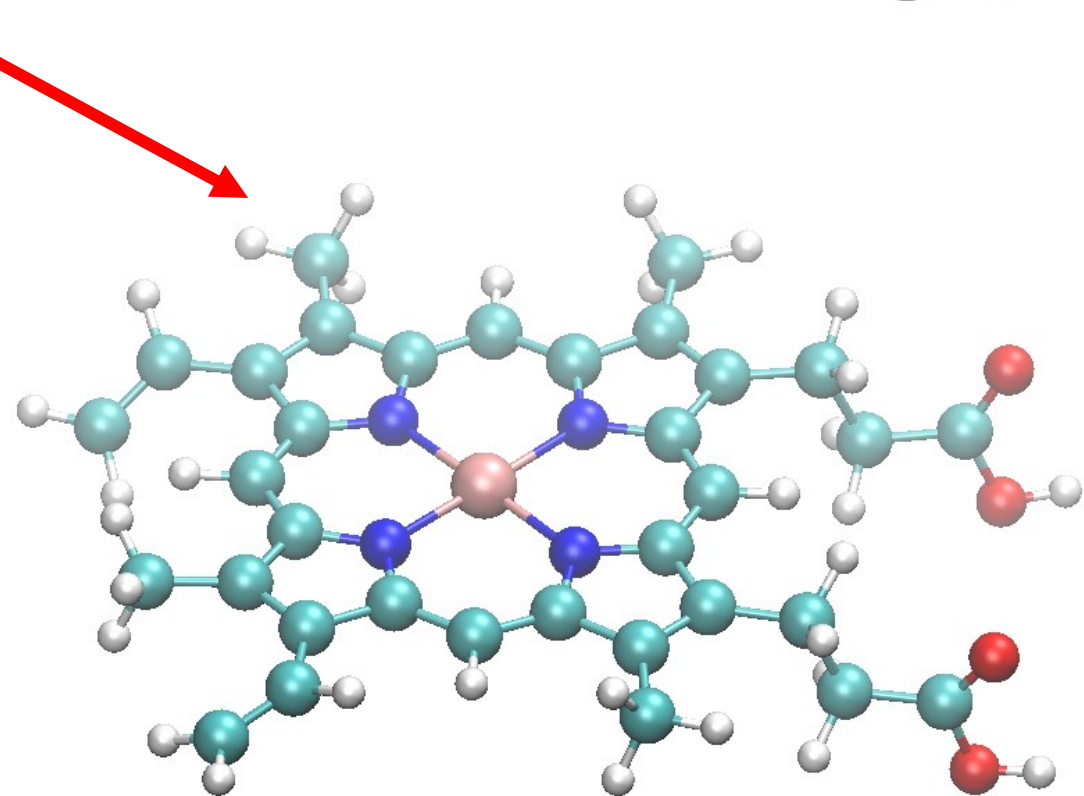
Simulações de DFT

- Voltando a nossos grupos Heme.
- Podemos calcular as energias de adsorção dessas moléculas.
 - Assim avaliamos quais adsorvem com maior energia.



- Como calcular as energias de adsorção?
- Devemos comparar as energias totais dos sistemas.

$$E_{ads} = E_{adsorvente+adsorbato} - E_{adsorvente} - E_{adsorbato}$$



- Analisem quais as maiores energias de adsorção.
 - Importante!
 - Quanto mais negativa a energia de adsorção, mais favorável ela é.

- Recordando DFT...
 - Na quântica, temos que resolver a equação de Schroedinger:
 - $\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$
 - Depende das coordenadas de todos elétrons e núcleos.
 - O Hamiltoniano é complicado:
 - $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$

- O Hamiltoniano é complicado:

- $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$

- Energia cinética eletrônica:

- $\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2$

- Energia cinética nuclear:

- $\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2$

- Interação núcleo-núcleo:

- $\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha, \beta; \alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$

- O Hamiltoniano é complicado:

- $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$

- Interação núcleo-elétron:

- $\hat{V}_{Ne} = \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|}$

- Interação elétron-elétron

- $\hat{V}_{ee} = \sum_{i,j;i < j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$

- Conseguimos resolver?

- $$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 \right) + -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha,\beta;\alpha<\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} + \sum_\alpha^N \sum_i^n \frac{Z_\alpha e^2}{|R_\alpha - r_i|} + \sum_{i,j;i<j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \psi = E\psi$$

- Sim!

- Para o átomo de hidrogênio...

- Para todos os outros átomos, temos um problema de 3+ átomos.

- O que fazer?

- O que fazer?
 - Aproximação adiabática:
 - Desacoplar o movimento nuclear do eletrônico.
 - Reescrevemos o Hamiltoniano:
 - $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N$
 - Onde:
 - $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$

- O que fazer?

- Aproximação adiabática:

- Expandimos a função de onda:

- $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \varphi(\vec{r}, \vec{R}) \chi(\vec{R})$

- Na equação de Schroedinger, ficamos com:

- $[\hat{T}_N + E_m(\hat{R}) - E] \chi_m(\hat{R}) = - \sum_{m'} C_{mm'} \chi_{m'}(\hat{R})$

- Onde: $C_{mm'} = A_{mm'} + B_{mm'}$

- Com: $A_{mm'} = \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_{m'}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle \nabla_{\alpha}$

$$B_{mm'} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{m'}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

- O que fazer?

- Aproximação adiabática:

- Sendo, $\hat{H}_N = \hat{T}_N + E_m(\hat{R})$:

- $\hat{H}_N \chi(\hat{R}) = E \chi(\hat{R}) - \sum_{m'} C_{mm'} \chi_{m'}(\hat{R})$

- $\hat{H}_e \varphi(\hat{r}, \hat{R}) = \varepsilon(\hat{R}) \varphi(\hat{r}, \hat{R})$

- Sendo o termo de repulsão nuclear:

- $E_m(\hat{R}) = \varepsilon(\hat{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\hat{R}_A - \hat{R}_B|}$

- O que fazer?
 - Aproximação adiabática:
 - Aproximação de Born-Oppenheimer:
 - Os termos fora da diagonal $C_{mm'}$ são desprezados.
 - Assim, a função de onda que era:
 - $\Psi(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_m \varphi_m(\hat{r}, \hat{R}) \chi_m(\hat{R})$
 - Passa a ser um produto:
 - $\psi(\hat{r}, \hat{R}) = \varphi_m(\hat{r}, \hat{R}) \chi(\hat{R})$

- O que fazer?
 - Aproximação adiabática:
 - Aproximação de Born-Oppenheimer:
 - Com isso a parte eletrônica passa a ser:
 - $[\hat{H}_e + \hat{V}_{NN}]\varphi(\hat{r}, \hat{R}) = E_m(\hat{R})\varphi(\hat{r}, \hat{R})$
 - E a parte nuclear:
 - $\hat{H}_N\chi_m(\hat{R}) = E\chi_m(\hat{R})$
 - Maravilha, agora simplificamos um pouco o problema!
 - Mas ainda não resolvemos analiticamente para mais de dois corpos :/

- O que fazer?
 - Vamos mudar nossa abordagem.
 - Em 1927, Thomas e Fermi propuseram utilizar a densidade eletrônica e não a função de onda para resolver os problemas de quântica.
 - Isso reduz drasticamente o número de variáveis.
 - A prova que isso é equivalente a equação de Schroedinger só veio em 1964.
 - Hohenberg, P & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review B 136, B864 (1964).

- Teoria do funcional da densidade.
 - Hohenberg & Kohn:
 - Teorema 1: O potencial externo $v(\hat{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $n(\hat{r})$.
 - Teorema 2: O funcional que dá o estado fundamental do sistema, dá a mais baixa energia, se e somente se a densidade $n(\hat{r})$ de entrada for a do estado fundamental.
 - Então, teremos apenas um funcional para a densidade eletrônica do estado fundamental.
 - Que fornece a menor energia.
 - Permite escrevermos equações auto-consistentes para determinar a densidade.

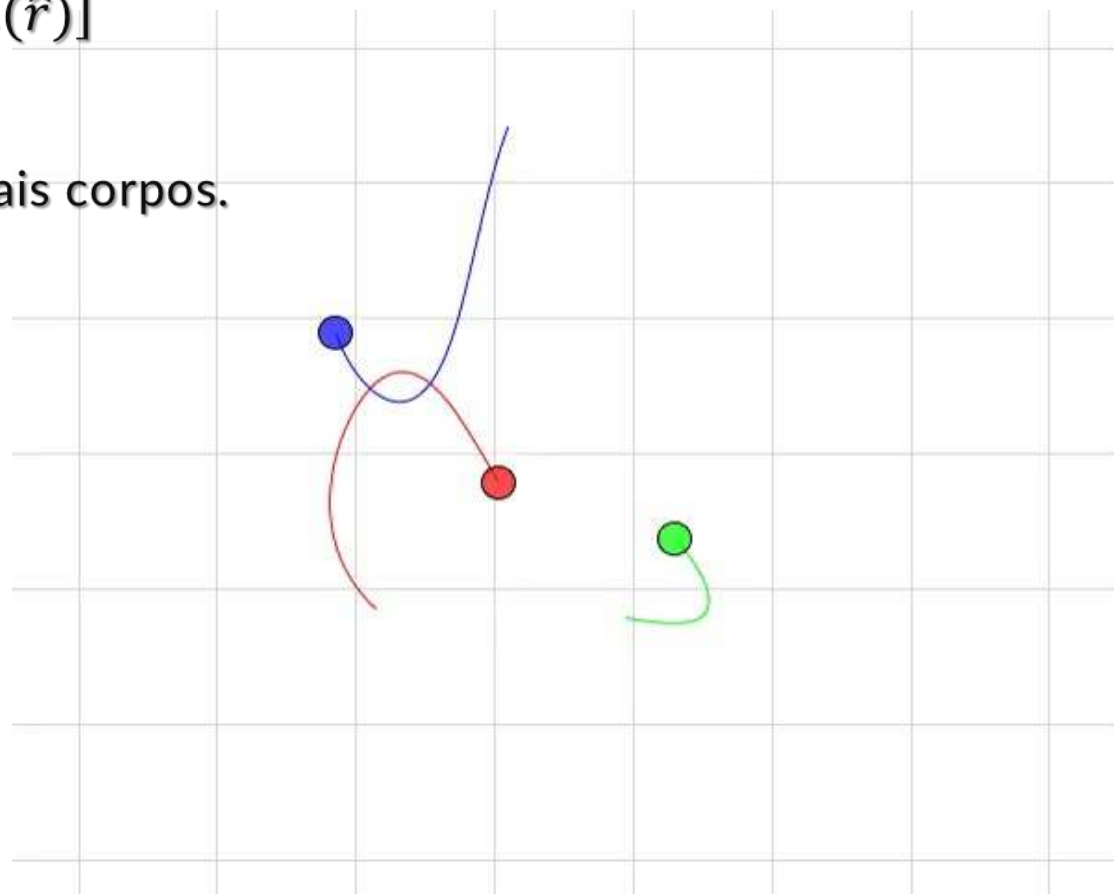
- Teoria do funcional da densidade.
 - Kohn & Sham:
 - Escreveram tais equações auto consistentes.
 - O funcional da energia:
 - $E[n(\hat{r})] = V[n(\hat{r})] + U_H[n(\hat{r})] + T_S[n(\hat{r})] + E_{XC}[n(\hat{r})]$
 - Onde:
 - $V[n(\hat{r})]$ é o potencial externo.
 - $U_H[n(\hat{r})]$ é o potencial de Hartree.
 - $T_S[n(\hat{r})]$ é a energia cinética de um sistema não interagente.
 - $E_{XC}[n(\hat{r})]$ é o funcional de troca e correlação.

- Teoria do funcional da densidade.
 - Kohn & Sham:
 - $E[n(\hat{r})] = V[n(\hat{r})] + U_H[n(\hat{r})] + T_S[n(\hat{r})] + E_{XC}[n(\hat{r})]$
 - $T_S[n(\hat{r})]$ é a energia cinética de um sistema não interagente.
 - Como assim não interagente?
 - Temos interações!
 - Na verdade a energia cinética é:
 - $T[n(\hat{r})] = T_S[n(\hat{r})] + T_C[n(\hat{r})]$
 - $T_C[n(\hat{r})]$ vai para o termo de troca e correlação.
 - Não é bem descrito como funcional da densidade.
 - $T_C = \sum_i -\frac{1}{2} \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$

- Teoria do funcional da densidade.

- Kohn & Sham:

- $E[n(\hat{r})] = V[n(\hat{r})] + U_H[n(\hat{r})] + T_S[n(\hat{r})] + E_{XC}[n(\hat{r})]$
 - $E_{XC}[n(\hat{r})]$ é o funcional de troca e correlação...
 - A correlação vem do problema de três ou mais corpos.



- Teoria do funcional da densidade.

- Kohn & Sham:

- $E[n(\hat{r})] = V[n(\hat{r})] + U_H[n(\hat{r})] + T_S[n(\hat{r})] + E_{XC}[n(\hat{r})]$
 - $E_{XC}[n(\hat{r})]$ é o funcional de troca e correlação...
 - A troca vem da indistinguibilidade.
 - No Hartree-Fock, é obtida com o determinante de Slater.

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

- Teoria do funcional da densidade.

- Kohn & Sham:

- Voltando a solução...

- Vamos definir um sistema auxiliar não interagente, com energia $E_S[n(\hat{r})]$.

- Este sistema está sujeito ao potencial: $v_S(\hat{r}) = v(\hat{r}) + v_H(\hat{r}) + v_{XC}(\hat{r})$.

- Podemos chegar a seguinte equação de Schroedinger:

- $\left(-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 + v_S[n(\hat{r})]\right)\varphi_i(\hat{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\hat{r})$

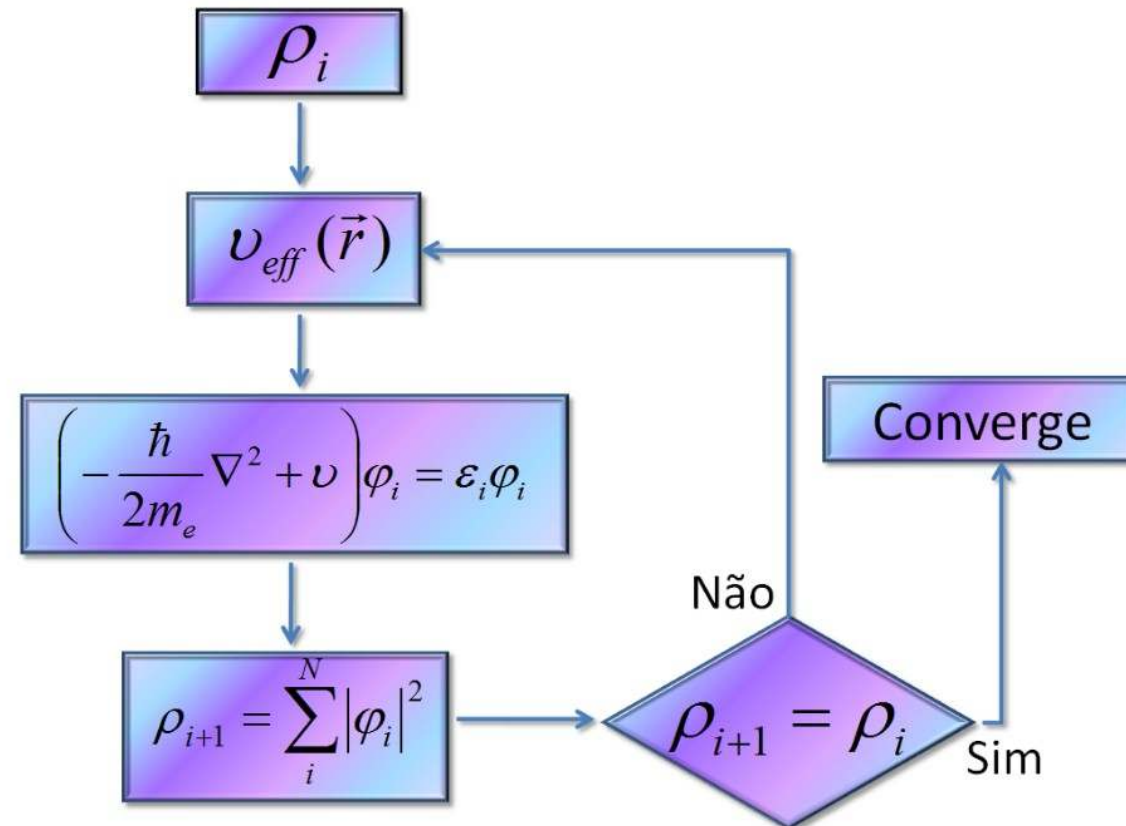
- Já a densidade eletrônica é o seguinte:

- $n(\hat{r}) \equiv n_s(\hat{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\hat{r})|^2$

- Teoria do funcional da densidade.

- Kohn & Sham:

- A densidade eletrônica pode ser encontrada com um ciclo auto consistente:



- Teoria do funcional da densidade.

- Kohn & Sham:

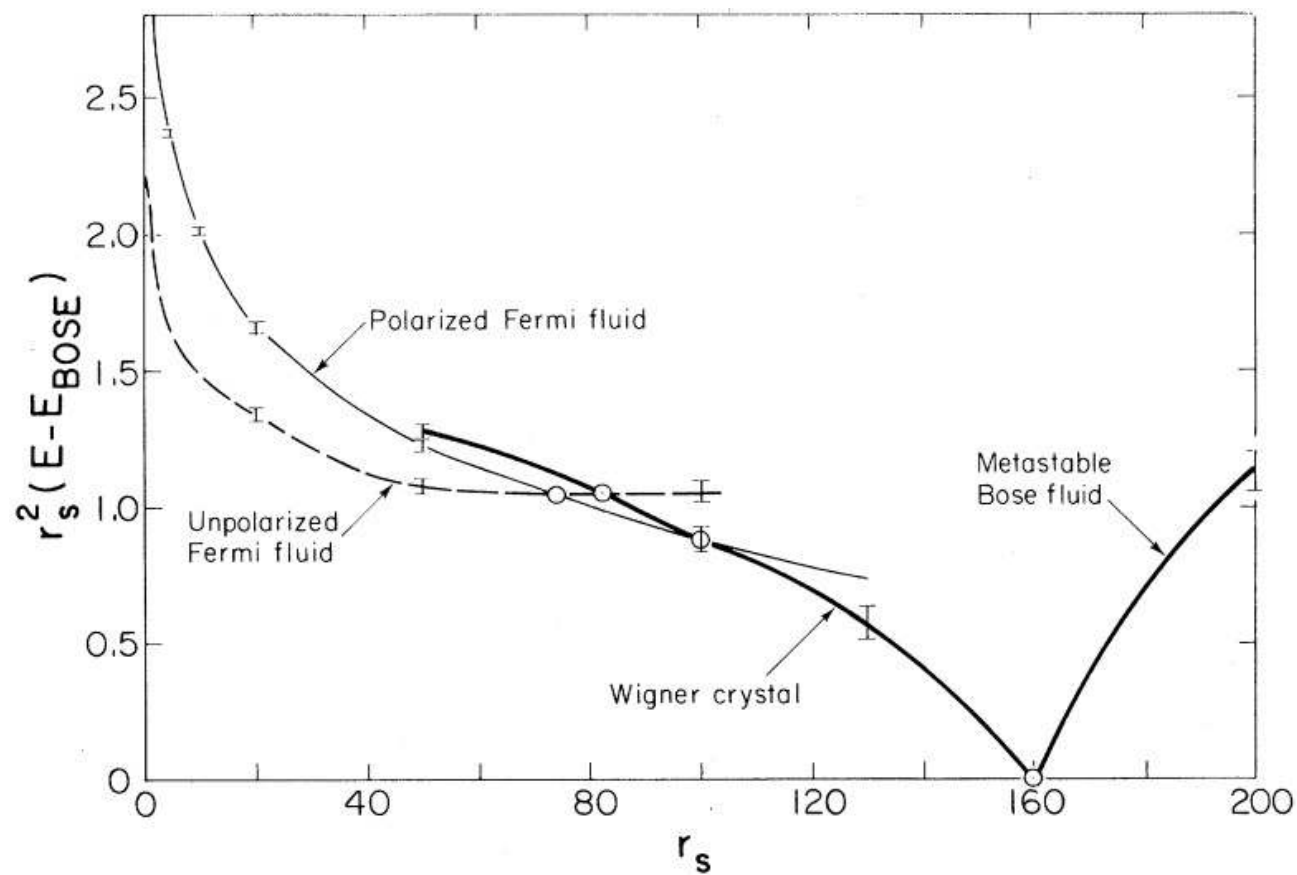
- A densidade eletrônica pode ser encontrada com um ciclo auto consistente.
- Por fim, a energia do sistema não interagente pode ser encontrada:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} + E_{XC}n(\vec{r}) - \int \frac{\delta v_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} n(\vec{r}) d\vec{r}$$

- Notem que ela depende dos autovalores ε_i do sistema auxiliar não interagente.
 - Mas, tem outros termos.
 - Normalmente para os níveis de energia e bandas, olhamos para os ε_i .
 - Obviamente traz problemas.

- Aproximação de Densidade Local (LDA).
- Até agora, podemos dizer que a DFT é exata para encontrar a densidade eletrônica e a energia total de um sistema.
 - Embora, só se possa resolver exatamente o átomo de hidrogênio.
 - 3+ corpos não podem ser resolvidos devido à correlação.
 - Então, como resolvemos sistemas maiores?
 - Agora precisamos aproximar!
- A LDA é a primeira implementação bem-sucedida da DFT.

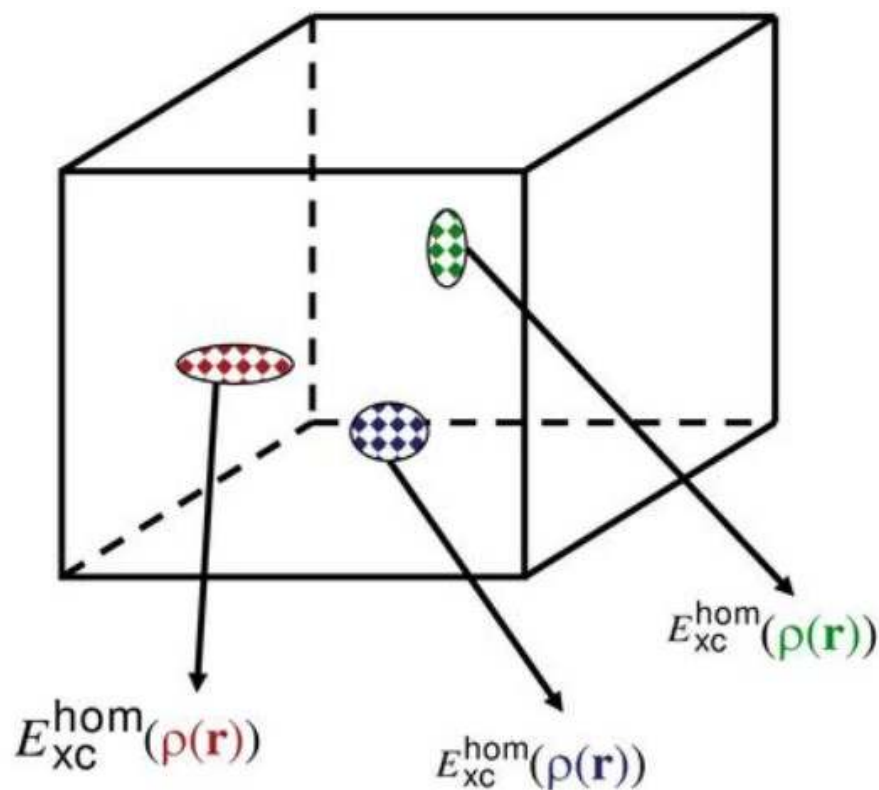
- Aproximação de Densidade Local (LDA).
- Ceperley e Alder usaram Monte Carlo quântico para resolver gases de elétrons homogêneos:



- Aproximação de Densidade Local (LDA).
 - Ceperley e Alder usaram Monte Carlo Quântico para gás homogêneo de elétrons.
 - Calculado para diferentes densidades.
 - A partir de seus cálculos, Perdew e Zunger desenvolveram o LDA.
 - Eles usaram as correlações obtidas para o gás homogêneo de elétrons.
 - O sistema é resolvido localmente, portanto a correlação apenas do ponto local é avaliada.
 - Mas átomos/moléculas/sólidos não são homogêneos!
 - De fato, embora a aproximação tenha funcionado bem.
 - Principalmente devido ao cancelamento de erros dentro da troca/correlação.

Simulações de DFT

- Aproximação de Densidade Local (LDA).
 - Apesar dos sistemas não serem homogêneos, podemos particioná-los.



- Aproximação de Densidade Local (LDA).

- Perdew e Zunger LDA.

- A troca é a mesma proposta por Thomas e Fermi:

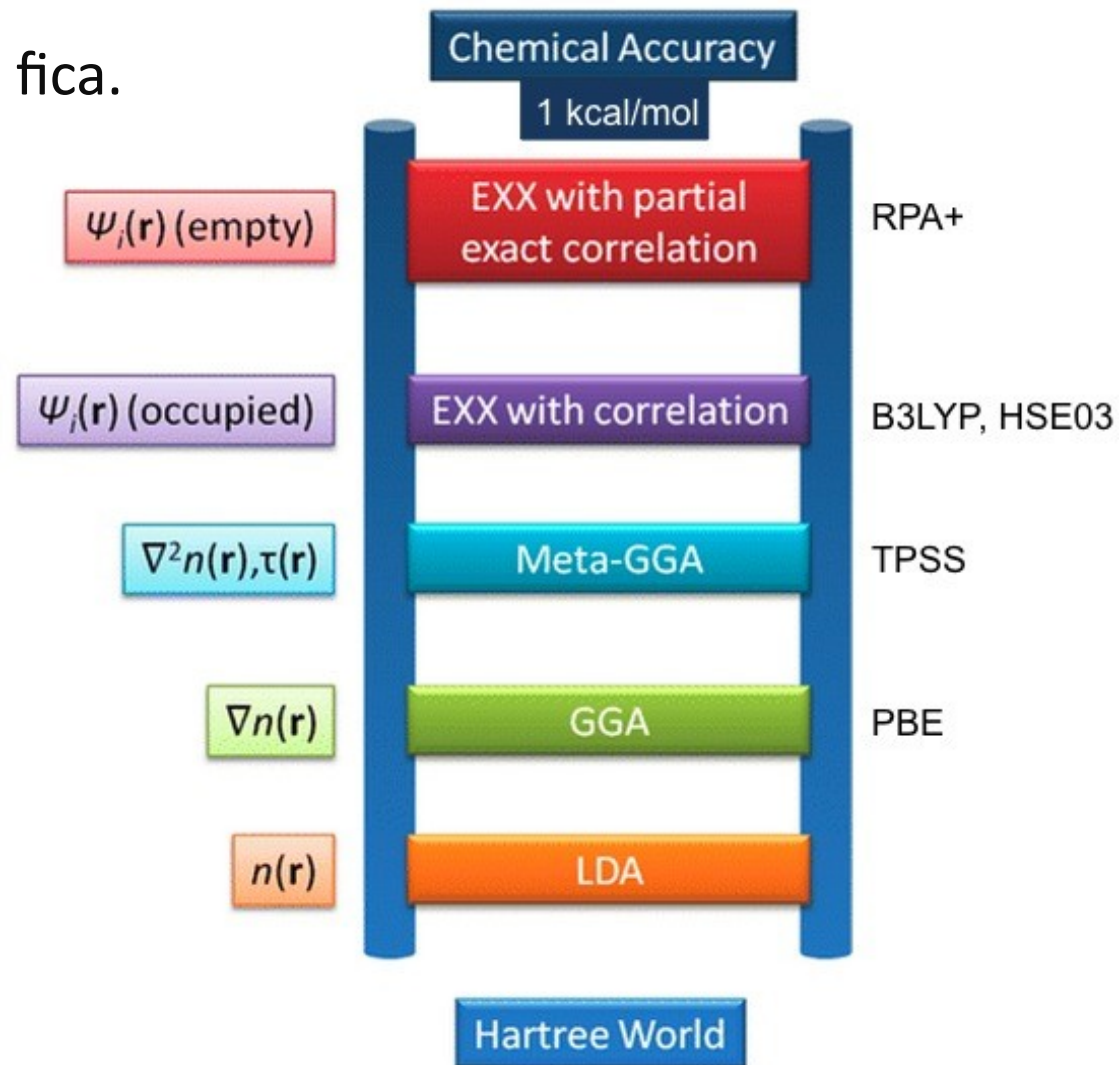
$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} .$$

- Há também a auto interação, mas não vou tratar disso agora...

- Aproximação de Densidade Local (LDA).
 - Perdew e Zunger LDA.
 - O LDA teve muito sucesso, mas tem suas falhas.
 - As energias de ligação são muito negativas (sobreligação).
 - Energias de ativação muito pequenas.
 - Algumas fases cristalinas não concordam com experimentos.
- Portanto, outros funcionais foram propostos.

Simulações de DFT

- A escada de Jacob.
- Quanto mais preciso seu cálculo, mais caro ele fica.
- Os funcionais mais usados são os GGAs.
- Há uma tendência recente para híbridos.



- E os orbitais, como os representamos?
 - Eles são expandidos em bases:
 - $|\psi_i\rangle \approx \sum_{\mu} c_{\mu i} |\mu\rangle$
 - Essa expansão pode ser realizada em vários tipos de funções:
 - Ondas planas.
 - Orbitais tipo Slater (STOs).
 - Orbitais tipo gaussianos (GTOs).
 - Orbitais atômicos numéricos.
 - Bases no espaço real.
 - Métodos de diferenças finitas...

OBRIGADO

James Moraes de Almeida



ilum.cnpem.br



MINISTÉRIO DA
EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



MINISTÉRIO DA
EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

