

Simulação Computacional dos Materiais

Caetano Rodrigues Miranda

IFUSP

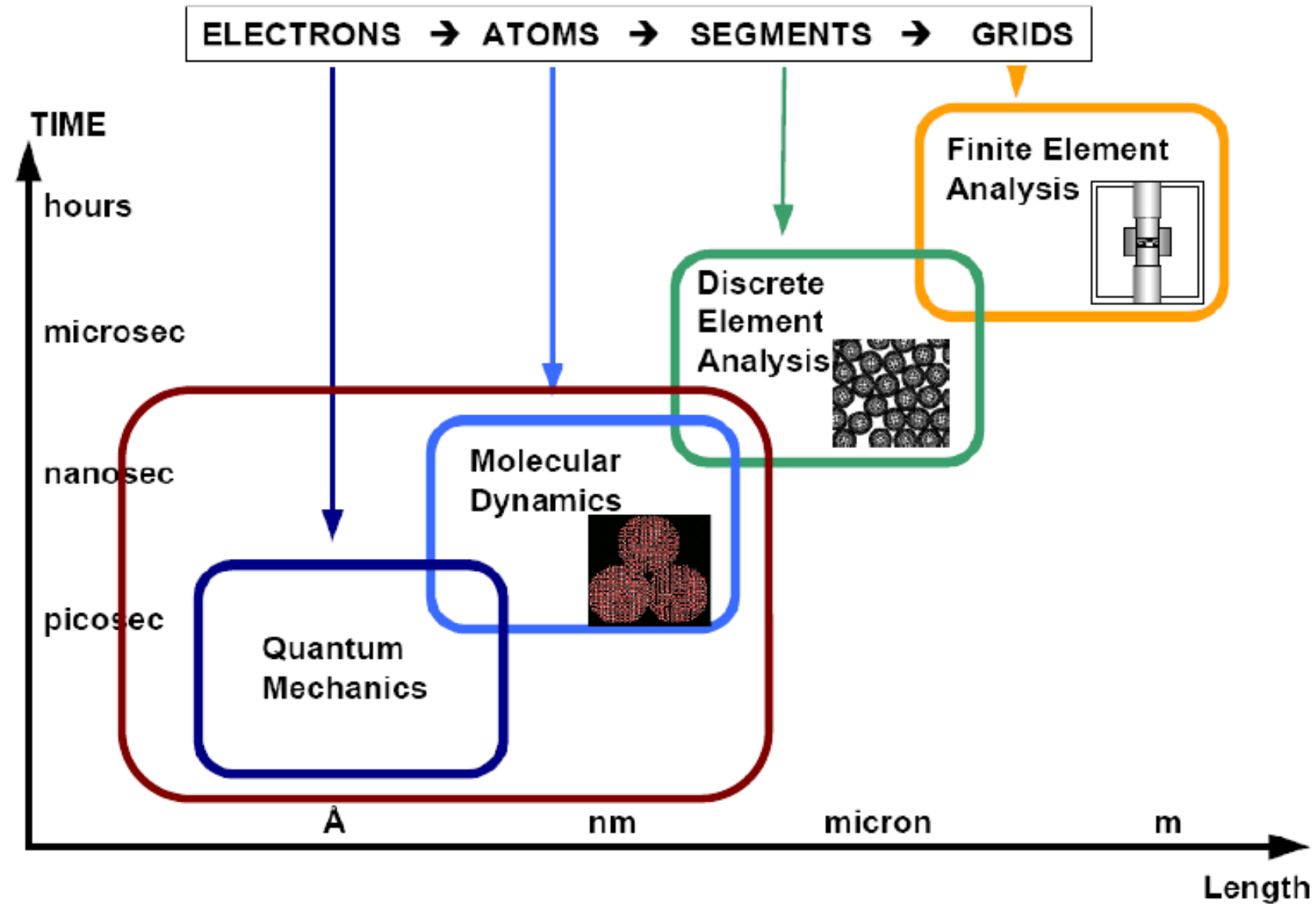
crmiranda@usp.br

AULA 15 – 08/10/2020

Parte A



Modelagem computacional de materiais em multiescala



Modos normais de uma corda vibrante

- **Modos normais de vibração:**

Sistema físico em vibração: apenas algumas vibrações são permitidas (modos normais de vibração)

- **Corda vibrante**

Corda com extremidades fixas ($x=0$ e $x=l$)

Vibrações: comprimento múltiplo inteiro do meio comprimento de onda da vibração

$L = n \cdot \lambda/2$ com $n = 1, 2, 3, \dots$

Monocórdios: Dan ban (Vietnam)
Berimbau



Modos normais de uma corda vibrante

Coordenadas x (comprimento horizontal) e y (afastamento entre a posição da corda em um instante t e sua posição no equilíbrio):

$$y = A \cdot \sin(k \cdot x)$$

condições de contorno: $y=0$ para $x=0$ e $x = l$

Solução: $k \cdot l = n \cdot \pi$

Mas $l = n \cdot \pi / 2$ pois $k = 2 \cdot \pi / \lambda$

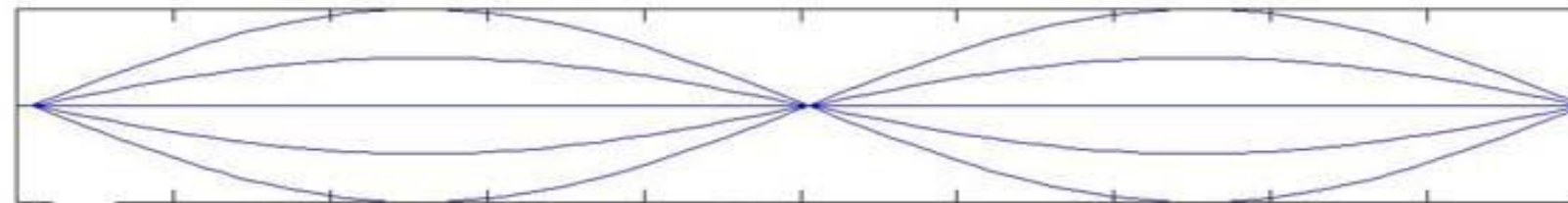
Modos de vibração:

$$y_n = a_n \cdot \sin(x \cdot n \cdot \pi / \lambda), \text{ com } n=0, 1, 2, 3, \dots$$

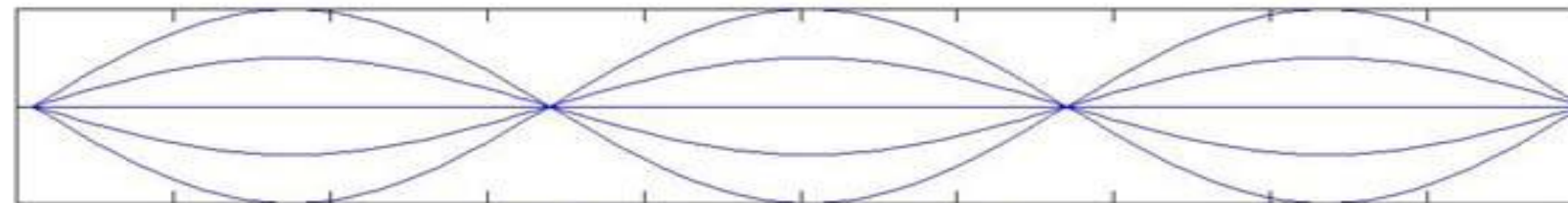
Modos normais de uma corda vibrante



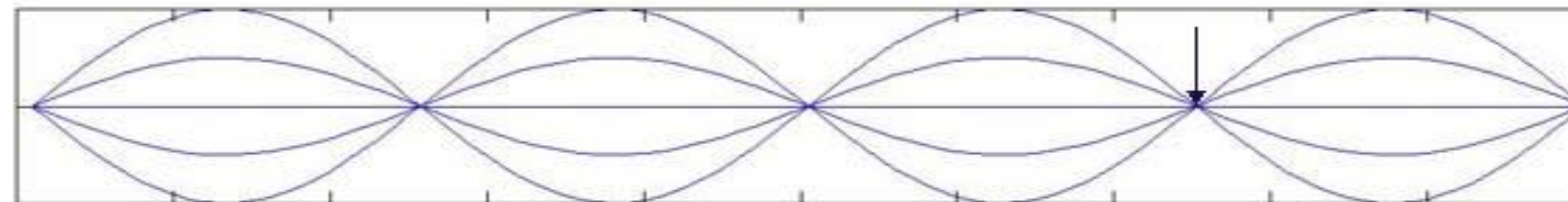
Node spacing L , frequency f_1



Node spacing $L/2$, frequency $2 f_1$



Node spacing $L/3$, frequency $3 f_1$



Node spacing $L/4$, frequency $4 f_1$

Modos normais de uma corda vibrante

- A equação da corda vibrante pode ser generalizada como:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0$$

Condições $y(0,t) = y(l,t) = 0$

Por separação de variáveis:

$$y(x,t) = u(x) \cdot e^{-i\omega t}$$

- ***Implicando em:***

$$d^2u/dx^2 + k^2 \cdot u = 0, \text{ com } k^2 = \omega^2 / v^2 \text{ e } u(0) = u(l) = 0$$

Modos normais de uma corda vibrante

As soluções podem ser dadas na forma:

$$y_n = a_n \sin(n \cdot \pi \cdot x / l) e^{-i\omega_n t}$$

onde $k_n = n \cdot \pi / l$ e $\omega_n = k_n \cdot v$ com $n=1,2,3, \dots$

Como a equação é linear, toda combinação linear das funções é solução

$$y(x,t) = \text{Somatório } (y_n)$$

Vibrações em uma membrana

Os modos vibracionais de uma membrana retangular (lados a e b) são as soluções da equação de ondas em 2-D:

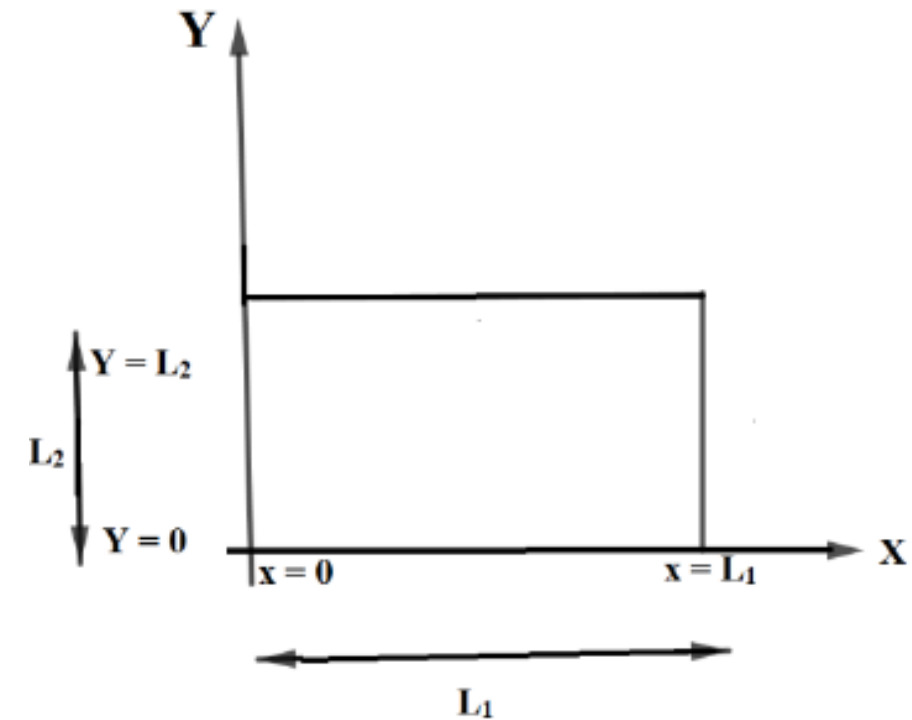
$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0$$

com as condições:

$$z(0,y,t) = z(a,y,t) = z(x,0,t) = z(x,b,t) = 0$$

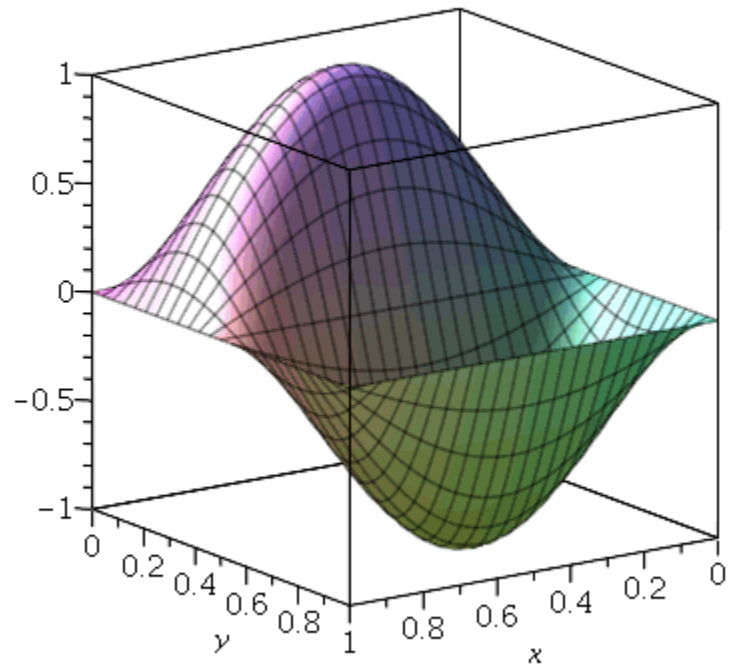
Soluções:

$$z(x,y,t) = \text{Sum}\{a_{n_1 n_2} \cdot \sin(x \cdot n_1 \cdot \pi/a) \cdot \sin(y \cdot n_2 \cdot \pi/b) e^{-i\omega_{n_1 n_2} t}\}$$

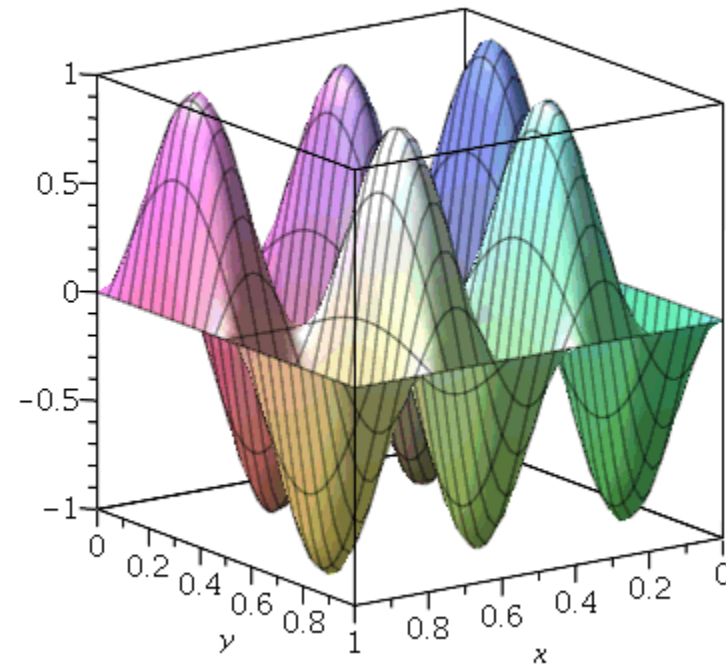


Membrana retangular

modo (1,2)



modo (2,5)



Vibrações em uma membrana

Os modos vibracionais de uma membrana circular são as soluções da equação de ondas em 2-D:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 z}{\partial \varphi^2} - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0$$

com as condições:

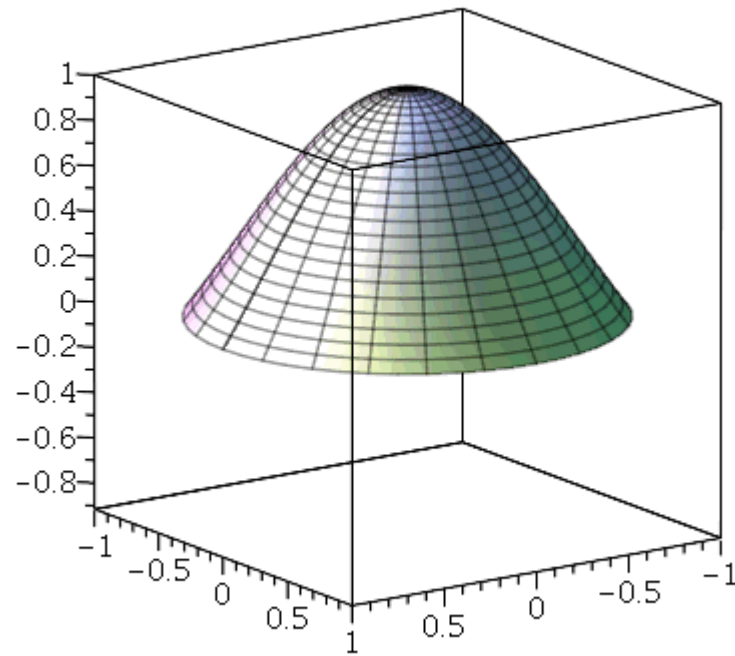
$$z(R, \varphi, t) = 0$$

Soluções:

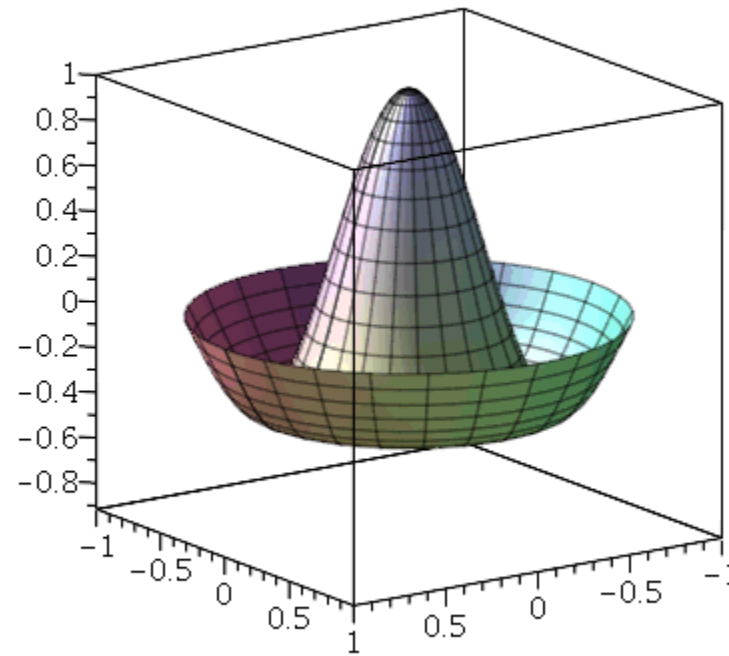
Funções de Bessel

Membrana circular

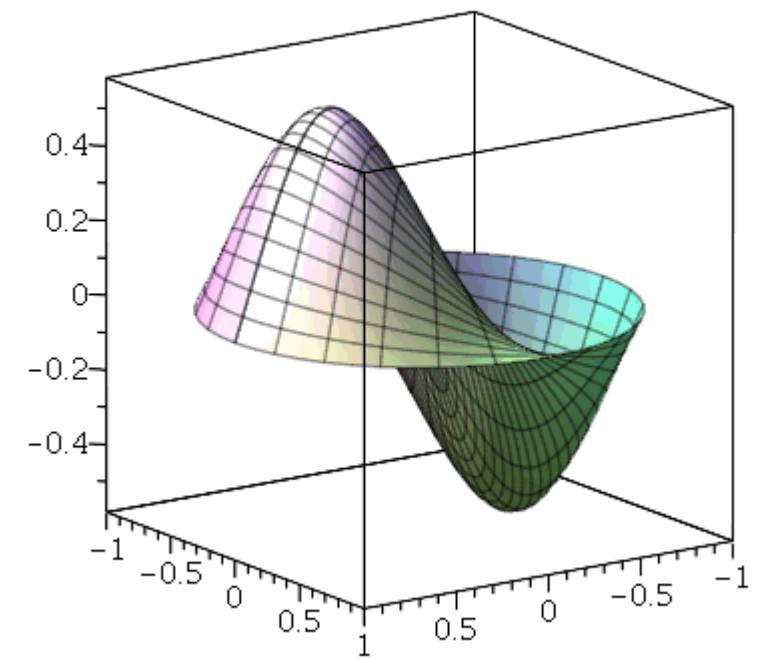
modo (0,1)



modo (0,2)



modo (1,1)



Dualidade onda-partícula

- 1924 - de Broglie: toda partícula está associada uma onda ou um pacote de ondas.

(equacionar o oscilador de Planck, energia quantizada, ou átomo de hidrogênio com a eq. das ondas)

Onda plana: comprimento de onda (λ) e frequência ω

- Analogia com a corda vibrante:

$$y(x,t) = A \cdot e^{i(k \cdot x - \omega t)}$$

onde $k=2\pi/\lambda$, $\omega=2\pi\nu$ e $v = c/\lambda$

Dualidade onda-partícula

- Desse modo podemos definir a energia (E) e o momento linear (p):

$$E = \hbar\omega \quad p = \hbar k$$

- Uma partícula cuja energia e momento linear permanecem constantes é uma partícula livre. A onda de Broglie associada a partícula livre é:

$$y(x,t) = A \cdot e^{(i/\hbar)(p \cdot x - Et)},$$

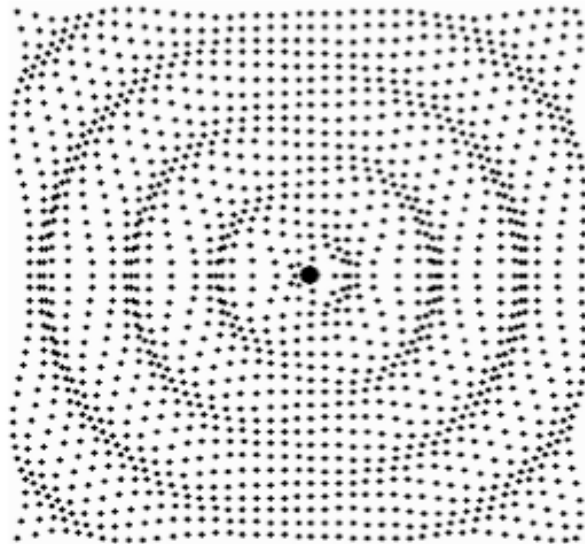
onde $\lambda = h/p$ e $E = p^2/2m$

Quando uma partícula se comporta como onda ?

Comprimento de onda . Momentum = Planck



$$\lambda \cdot p = h \quad (h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s})$$



$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$$

Quando uma partícula se comporta como onda ?

Qual é a equação diferencial (eq. de onda) que descreve as ondas de Broglie ?

Quando uma partícula se comporta como onda ?

Qual é a equação diferencial (eq. de onda) que descreve as ondas de Broglie ?

Proposta por Schrödinger em 1926:

Se existe uma onda associada à partícula, esta onda deve ser uma função $\psi(x,t)$ que satisfaça a equação de onda:

$$\Delta \psi - \frac{1}{v_0^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \text{ onde } v_0 \text{ é a velocidade de fase.}$$

Quando uma partícula se comporta como onda ?

Pela separação de variáveis:

$$\psi(x,t) = u(x) \cdot e^{-i\omega t}$$

Que nos leva a relação:

$$\Delta u + k^2 u = 0 \text{ . (eq. A)}$$

Onde $k^2 = \omega^2/v_0^2$

$$k^2 = p^2/\hbar^2$$

Pela conservação da energia total (potencial + cinética)

$$E = p^2/2m + V \Rightarrow k^2 = 2m/\hbar^2 (E - V)$$

Quando uma partícula se comporta como onda ?

A equação A é reescrita por:

$$\Delta u + k^2 u = 0 \text{ (eq. A)}$$

$$\Delta u + 2m/\hbar^2 (E - V) u = 0$$

De modo que a equação de Schrödinger para estados estacionários é dado por:

$$\hbar^2/2m \cdot \Delta \Psi + V \cdot \Psi = i \cdot \hbar \partial \Psi / \partial t$$

A evolução temporal é dado por $V(x,t)$.

Equação de Schrödinger dependente do tempo

Equivalente à eq. de Newton para objetos quânticos

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

Equação estacionária:

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

Equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} f(t) = E f(t)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r})$$

Equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} f(t) = E f(t)$$

$$\Rightarrow f(t) = \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

Partícula Livre

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \varphi(\mathbf{x}) f(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(x) = E \varphi(x)$$

$$\Rightarrow \varphi(x) = \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

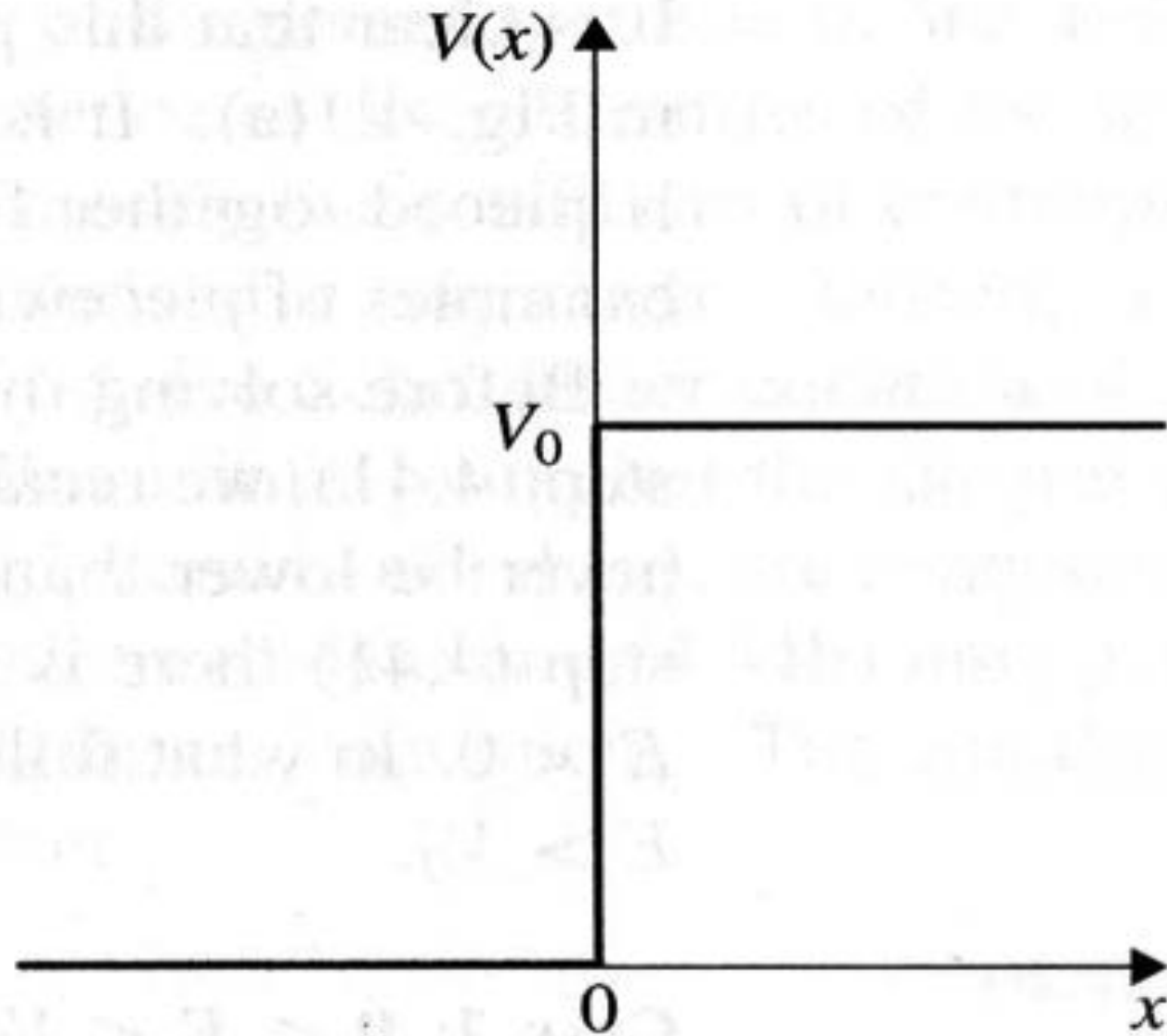
Interpretação da função de onda

$\|\Psi(x, t)\|^2$ É a probabilidade de achar um elétron em x e t

$$\left\| \varphi(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \right\|^2 = \|\varphi(x)\|^2$$

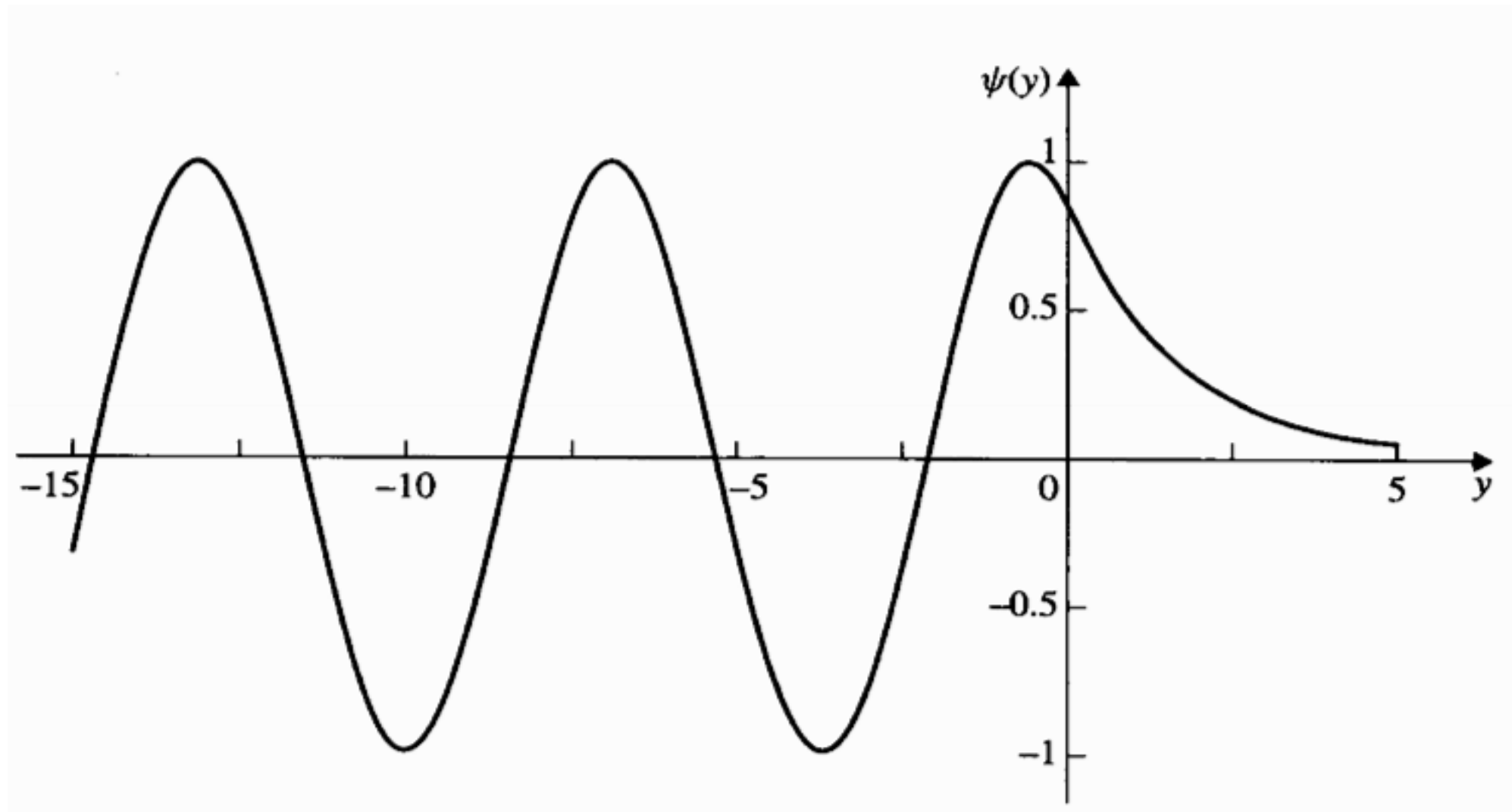
$$\Psi(x, t) \propto \exp[i(kx - \omega t)]$$

Superfícies metálicas

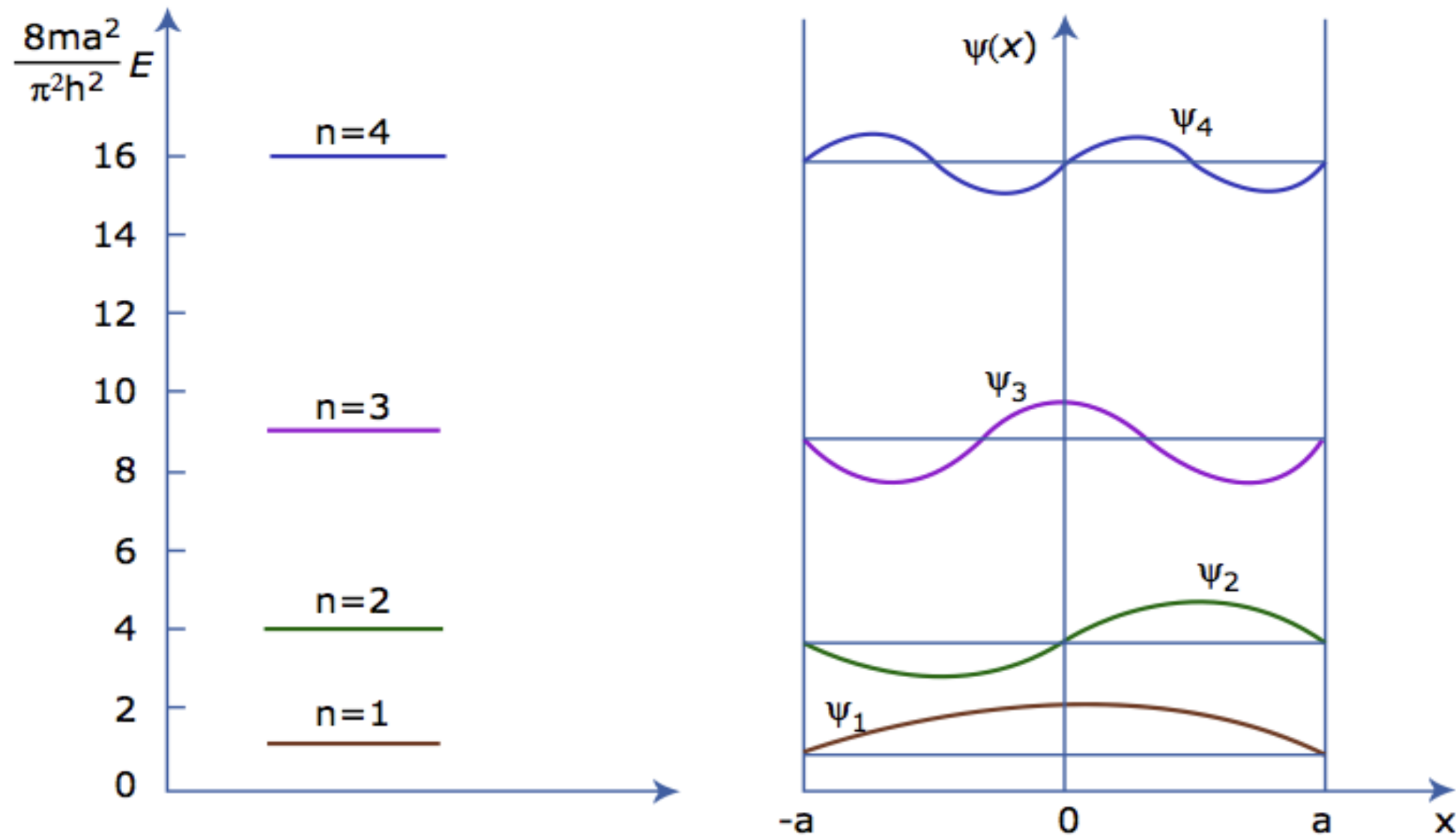


Função
degrau

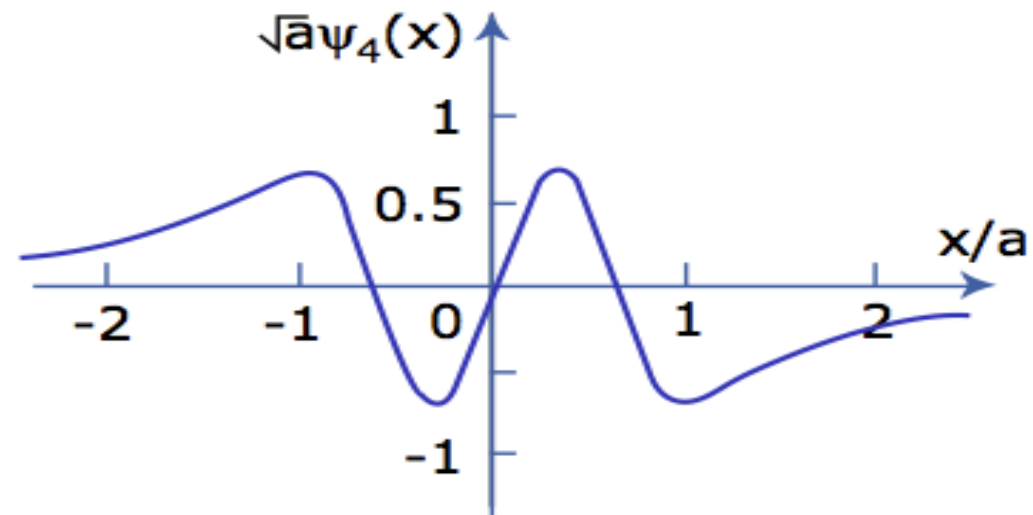
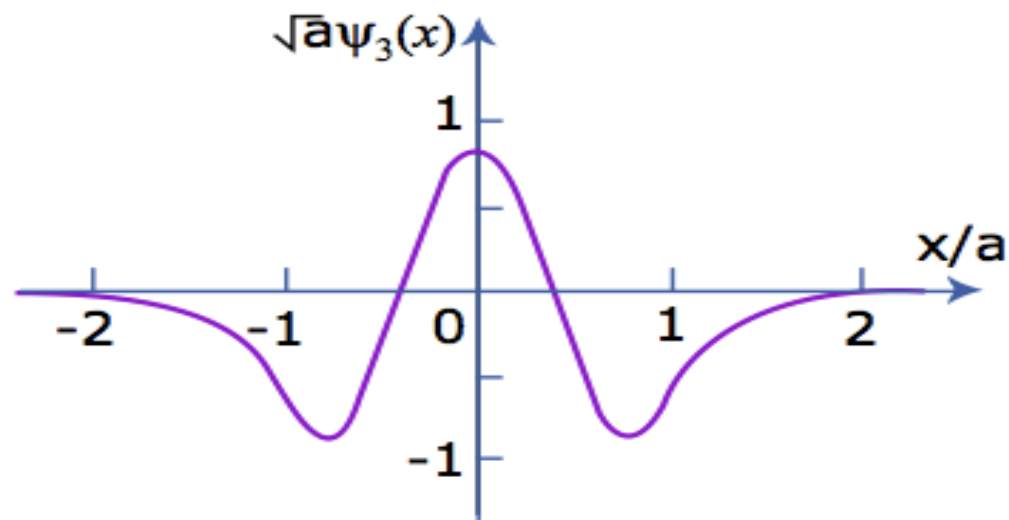
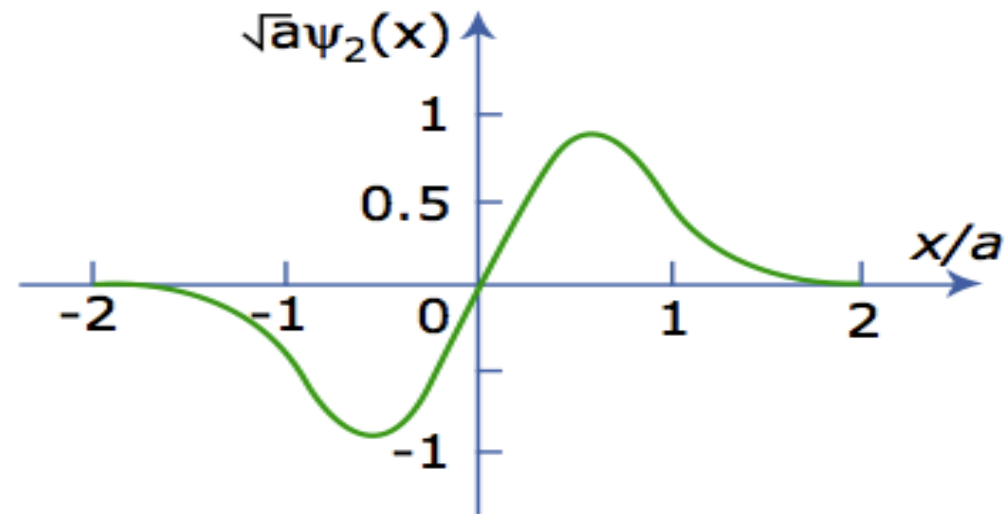
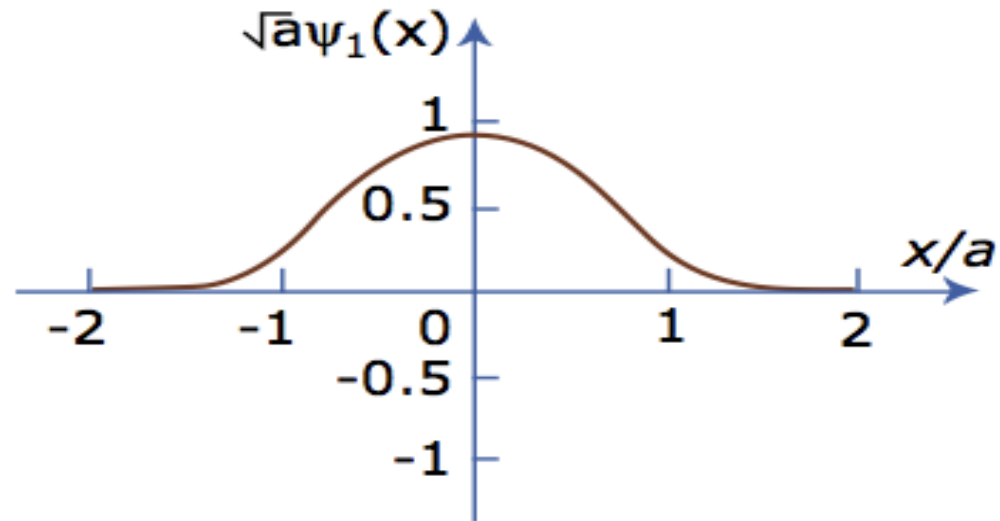
Superfícies metálicas



Poço quadrado infinito (quantum dots)



Poço quadrado finito



Potencial Central (núcleos atômicos)

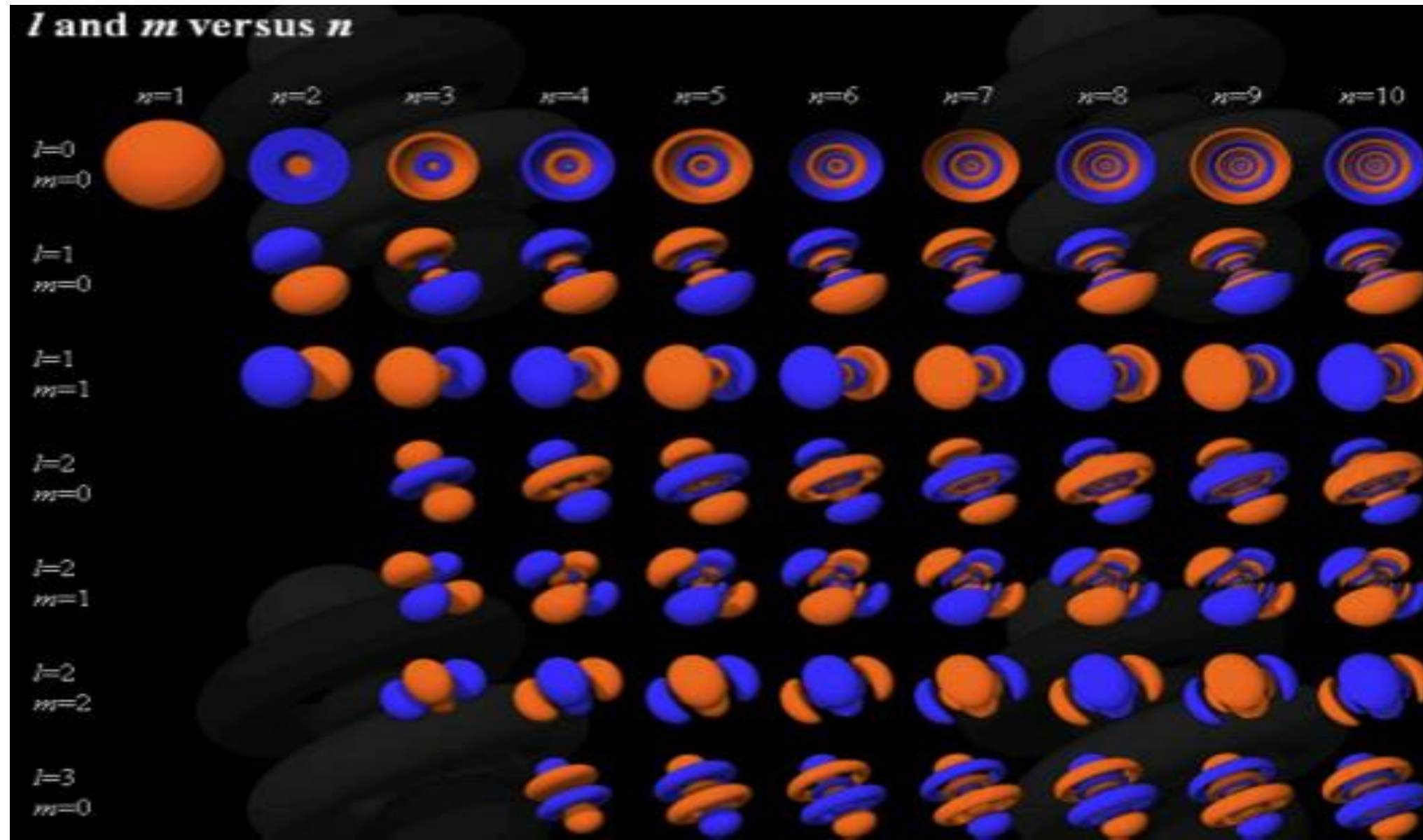
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r)$$

$$\psi_{Elm}(\vec{r}) = R_{Elm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{El}(r) = E R_{El}(r)$$

Potencial de Coulomb



Características da função de onda

- Notação de Dirac

$$\psi = \psi(\vec{r}) = |\psi\rangle$$

- Ortogonalidade

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

- Valor esperado

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = E_i$$

Formulação matricial

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \Leftrightarrow \quad \hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1,k} c_n |\varphi_n\rangle \quad \{|\varphi_n\rangle\} \text{ k orthogonal functions}$$

$$\langle\varphi_m|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\varphi_m|\psi\rangle$$

$$\sum_{n=1,k} c_n \langle\varphi_m|\hat{H}|\varphi_n\rangle = Ec_m$$

Formulação matricial

$$\sum_{n=1,k} c_n \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle = E c_m$$

$$\sum_{n=1,k} H_{mn} c_n = E c_m$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1k} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ H_{k1} & \dots & H_{kk} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_k \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_k \end{pmatrix}$$

Princípio variacional

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

$$E[\Phi] \geq E_0$$

Se $E[\Phi] = E_0$, então Φ é o estado de onda fundamental do sistema e vice-versa

Átomo de hidrogênio

$$E_{\alpha} = \frac{\langle \Psi_{\alpha} | \hat{H} | \Psi_{\alpha} \rangle}{\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_{\alpha} \rangle}$$

$$\Psi_{\alpha} = C \exp(-\alpha r)$$

$$\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_{\alpha} \rangle = \pi \frac{C^2}{\alpha^3}, \quad \langle \Psi_{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_{\alpha} \rangle = \pi \frac{C^2}{2\alpha} \quad \langle \Psi_{\alpha} | -\frac{1}{r} | \Psi_{\alpha} \rangle = -\pi \frac{C^2}{\alpha^2}$$

Átomos com 2 elétrons

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_{el} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Átomos com muitos elétrons

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E_{el} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

Resolvendo o problema de muitos-corpos

A maneira dos químicos (átomos e moléculas)

A maneira dos físicos (sistemas estendidos)

Em materiais (design de novos materiais)

Energia total de um sistema

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N}$$

T_e = energia cinética quântica dos elétrons

T_n = energia cinética dos núcleos

V_{e-e} = interações elétron-elétron

V_{N-N} = repulsão eletrostática núcleo-núcleo

V_{e-N} = atração eletrostática elétron-núcleo (elétrons no campo de todos os núcleos)

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \hat{V}_{e-N} = \sum_i \left[\sum_I V(\vec{R}_I - \vec{r}_i) \right] \quad \hat{V}_{e-e} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Elétrons e núcleos

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E_{tot}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$

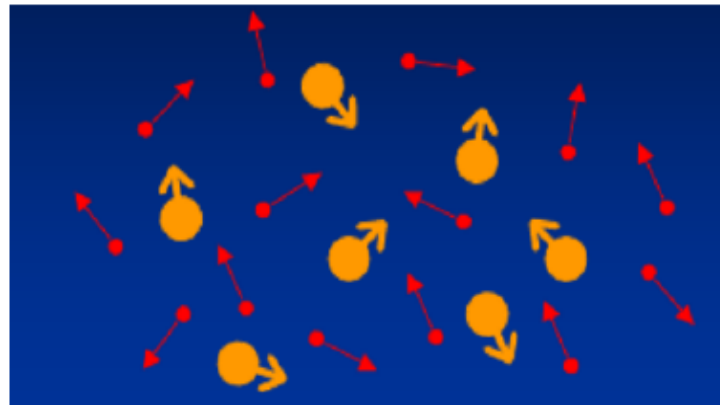
Apenas os elétrons são tratados como partículas quânticas, no campo de um núcleos fixos(ou que variam lentamente).

Essa é a chamada aproximação **Adiabática** ou de Born-Oppenheimer

Adiabático no sentido que não há acoplamento entre diferentes superfícies eletrônicas, ou seja não há influencia do movimento dos núcleos em uma dada superfície eletrônica.

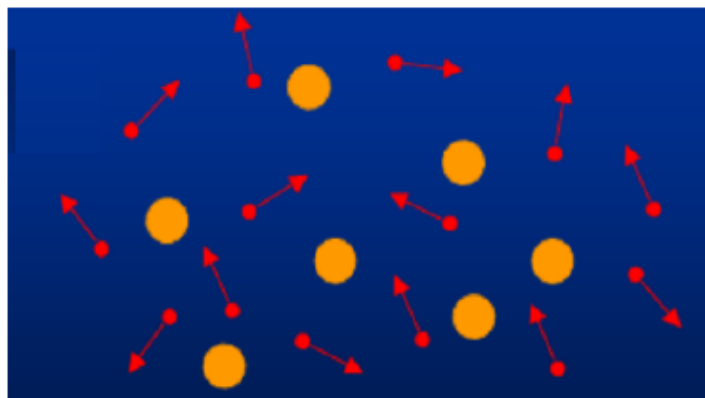
Aproximação de Born-Oppenheimer

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E_{tot}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$



$$\frac{m_n}{m_e} \gg 1$$

Supõe-se que os núcleos estejam em posições FIXAS



$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

\downarrow T_e \downarrow V_{en} \downarrow V_{ee}

Aproximações:

- ❖ **xa de Slater**
- ❖ **Hartree-Fock**
- ❖ **Pós Hartree-Fock**
- ❖ **DFT**

Métodos Baseados em Mecânica Quântica

Nível de descrição do sistema: núcleos e elétrons

A energia do sistema é obtida resolvendo a equação de Schrodinger independente do tempo:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Energia (E) e função de onda (ψ) total do sistema

Hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)$$

Energia cinética

Energia potencial

O Hamiltoniano de um Sistema Formado por M Núcleos com N Elétrons:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

↓
**Energia
cinética dos
elétrons**

↓
**Energia
cinética dos
núcleos**

↓
**Interação
núcleo-
elétron**

↓
**Interação
elétron-
elétron**

↓
**Interação
núcleo-
núcleo**

O Hamiltoniano de um Sistema Formado por M Núcleos com N Elétons:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Constante

Energia cinética dos elétrons **Energia cinética dos núcleos** **Interação núcleo-elétron** **Interação elétron-elétron** **Interação núcleo-núcleo**

Aproximação de Born-Oppenheimer

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Os elétrons respondem instantaneamente ao potencial dos núcleos.

O potencial externo corresponde a uma configuração fixa das cargas positivas.

Energia total de um sistema

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \downarrow T_e \quad - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad \downarrow T_n \quad - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad \downarrow V_{en}$$
$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \downarrow V_{ee} \quad + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad \downarrow V_{nn}$$

O Problema de muitos-corpos

“...Some form of approximation is essential, and this would mean the construction of tables. The tabulation function of one variable requires a page, of two variables a volume and of three variables a library; but the full specification of a single wave function of neutral iron is a function of 78 variables. It would be rather crude to restrict to 10 the number of values of each variable at which to tabulate this function, but even so, full tabulation would require 10^{78} entries.”

Método do campo médio

- **Modelo de partículas independentes (Hartree):**
- Cada elétron se move sob um **potencial efetivo**, representando a atração do núcleo e o **efeito médio** da repulsão.

Esse **potencial médio de repulsão** é a repulsão eletrostática da **densidade de carga média** de todos os demais elétrons no sistema.

$$\nabla^2 V = \rho / \epsilon \text{ (equação de Poisson)}$$

Método de Hartree

Produto de Hartree.

$$\Psi_i(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$$

Assegura que elétrons específicos ocupem orbitais específicos.

- Não inclui correlações eletrônicas
- As funções de onda NÃO são Antissimétricas (quer dizer que não satisfazem ao princípio de Pauli - lembra: $\uparrow \downarrow$)
- Não remove $n!$ degenerescência dos átomos hidrogenoides (com apenas 1 elétron)

Método de Hartree Fock 1930

- As partículas elementares podem ser férmions (spin semi-inteiro: elétron) ou bósons (inteiro)

Um conjunto de férmions idênticos (indistinguíveis) tem uma função de onda que é anti-simétrica por troca

$$\Psi_{HF}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\dots\psi_N(\vec{r}_N) + \dots]$$

- Determinante de Slater (1951)

Uma função de onda antissimétrica é construída via um determinante de orbitais individuais (caso contrário é apenas um produto, como no caso de Hartree)

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}$$

Equações de Hartree-Fock

As equações de Hartree-Fock são, obtidas pelo princípio variacional: procuramos o mínimo da equação de muitos-elétrons de Schrödinger na classe de todas as funções de onda que são escritas como um único determinante de Slater

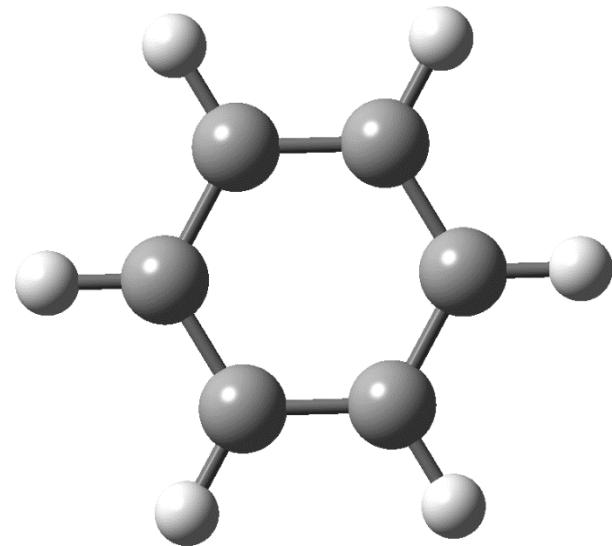
$$E_{HF} = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int \int \frac{|\psi_j(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad \text{---Hartree} \\ - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad \text{---exchange}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \psi_i(\vec{r}) - \left(\sum_j \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \psi_j(\vec{r}) = \\ = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}),$$

O método de HF despreza a correlação eletrônica; $E_c = E_0 - E_{HF}$

Qual difícil é resolver essa equação ?

- “The mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved.” - **Paul Dirac**
- Qual difícil ?
 - Não pode ser resolvida analiticamente para $N+M > 3$
 - Muitas variáveis



Benzene

$N = 42$ eletrons

Número de termos na ψ - $N! = 1.4 \cdot 10^{51}$

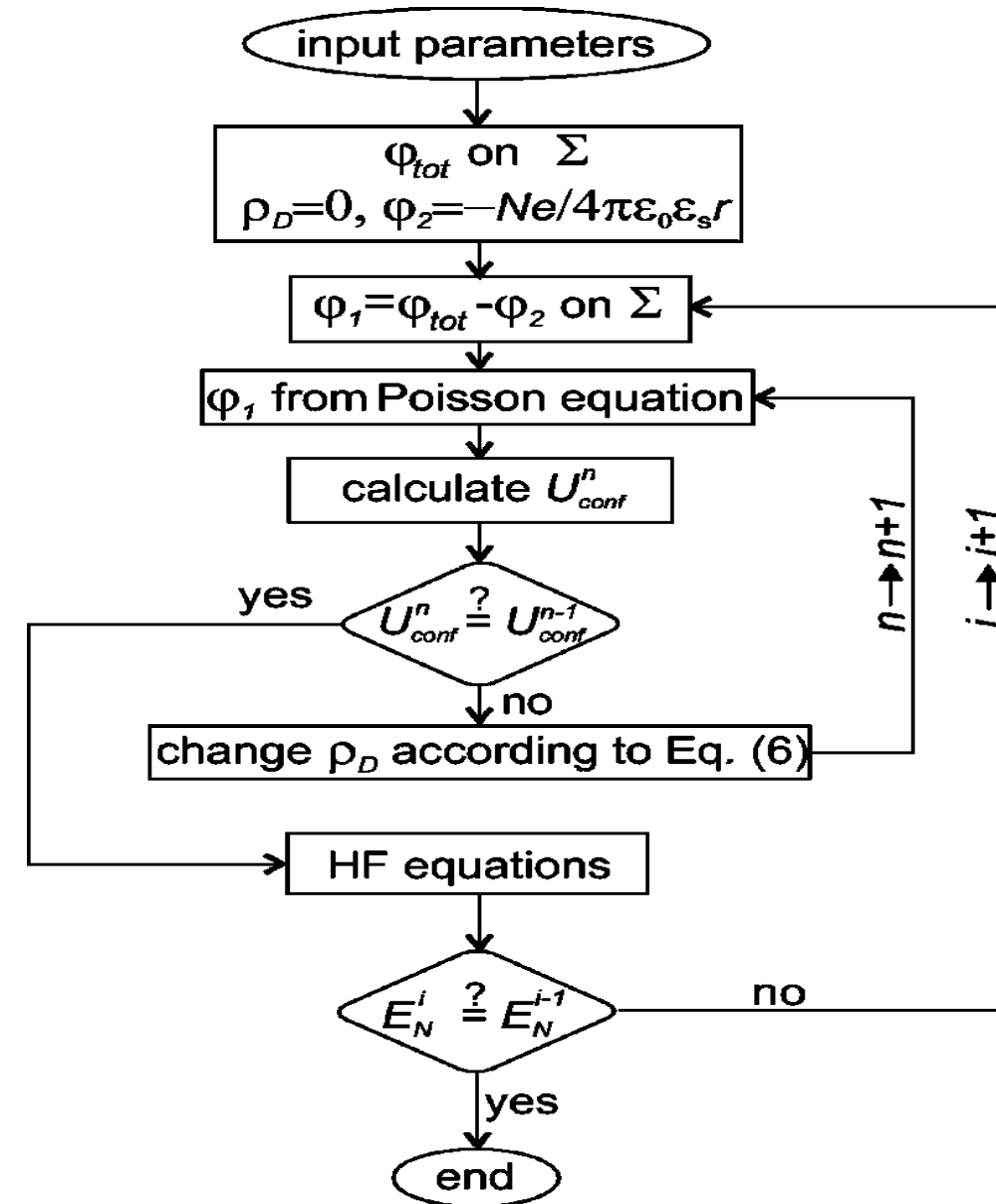
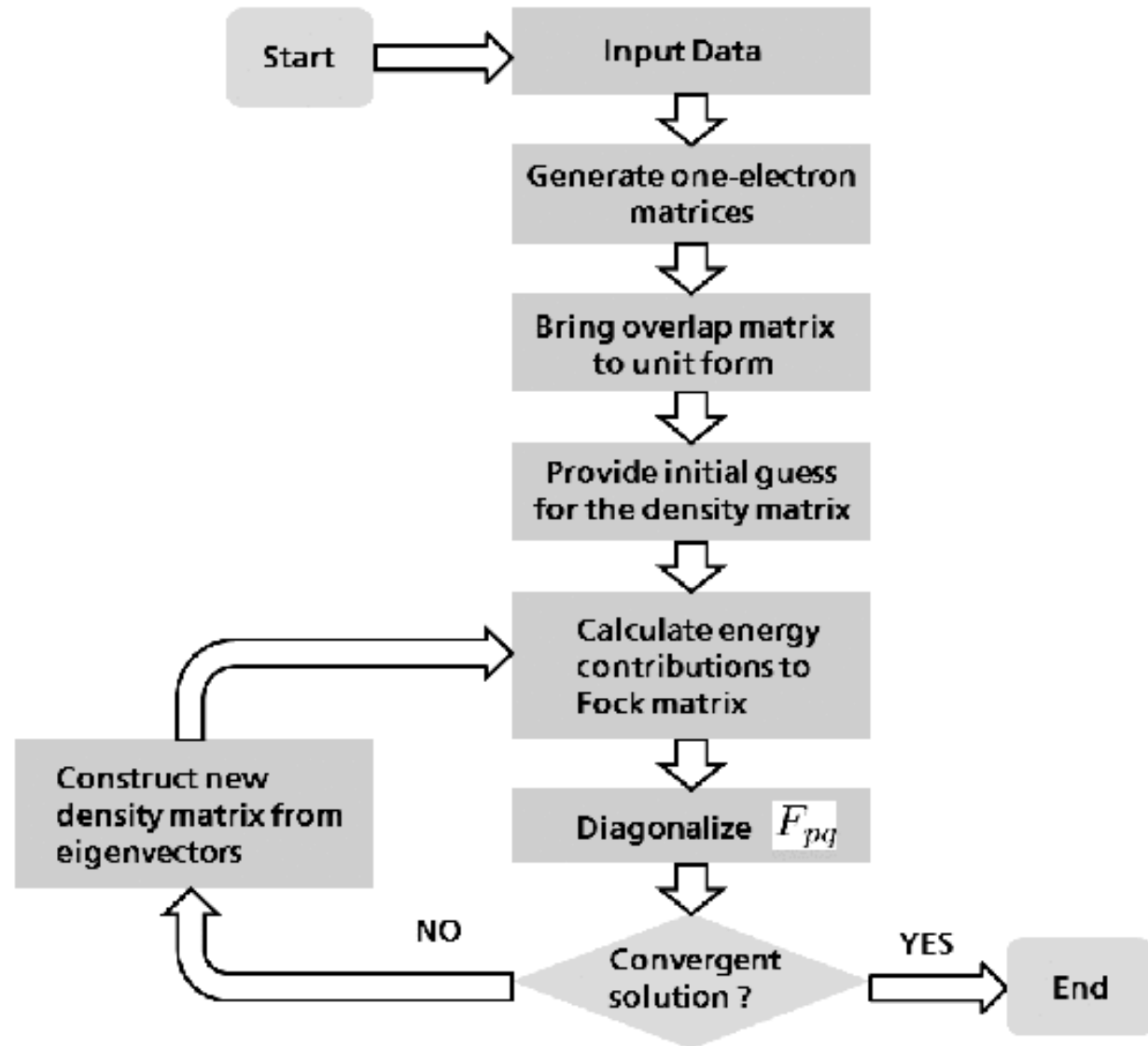
A função de onde ψ está em um espaço de $3N$ dimensões:

$$3N = 126$$

ψ é um objeto extremamente complexo e contém mais informações do que precisamos!

Algoritmo Hartree-Fock

Algorithm 5.3: Flow chart of the Hartree-Fock algorithm



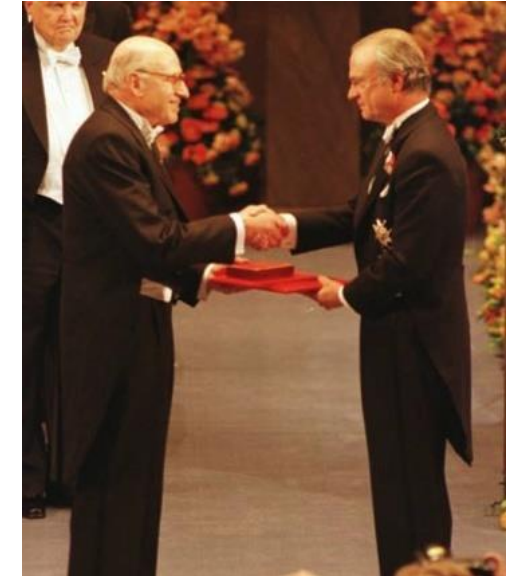
Teoria do Funcional da Densidade

- Resolver numericamente a equação de Schrödinger.

Teoria do Funcional da Densidade

Pseudo Potenciais

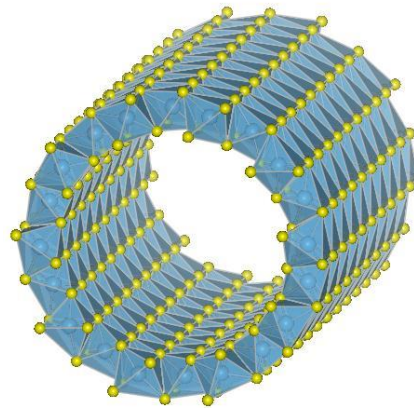
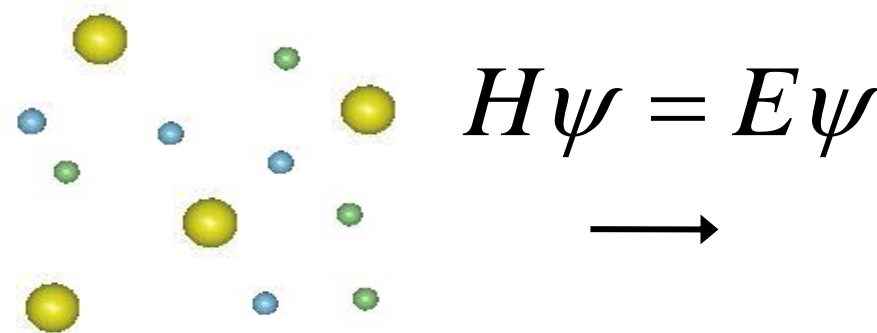
Quantum-Espresso, SIESTA, VASP e Gaussian



Kohn - Nobel Prize 99

Composição

Estruturas



Propriedades
Termodinâmica
Parâmetros de rede
Constantes elásticas
Estrutura Eletrônica
Cinética

Muito complexo para Factível !

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M)$$

Density Functional Theory (DFT)
[W. Kohn, Chemistry Nobel Prize, 1999]

Função de onda de 1-e
(função de 3 variáveis!)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

Potencial “médio” sentido
pelo eletron i

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} |\psi_i(r)|^2$$

Energia de 1-e
(estrutura de bandas
por energia)

Energia pode ser obtida pela $\rho(r)$, ou pela ψ_i e ε_i (i rotula os elétrons)

- É **Exata**, mas precisa de algumas aproximações (razoáveis)
- DFT é versátil: em principio, podemos aplicá-la para qualquer tipo de átomo, moléculas, líquidos, ou sólidos, em qualquer nível de dimensionalidade (0-d, 1-d, 2-d e 3-d)

Fatos importantes do DFT

- 1920: Mecânica Quântica, modelo Thomas-Fermi.
- 1964: Artigo de Hohenberg-Kohn provando a existência do DF exato.
- 1965: Introdução do esquema Kohn-Sham.
- 1970 e início dos anos 80: LDA. O DFT se torna útil.
- 1985: Incorporação de DFT na dinâmica molecular (Car-Parrinello)
- 1988: Becke e LYP funcionais-DFT úteis para obter propriedades químicas.
- 1998: Prêmio Nobel - Walter Kohn em química pela DFT.
- 2000: Nova família de funcionais
- 2020: Vocês podem contribuir para essa história....

