

Simulação Computacional dos Materiais

Caetano Rodrigues Miranda



IFUSP

crmiranda@usp.br

AULA 16 – 09/10/2020



70 anos – Prof. Adalberto Fazzio



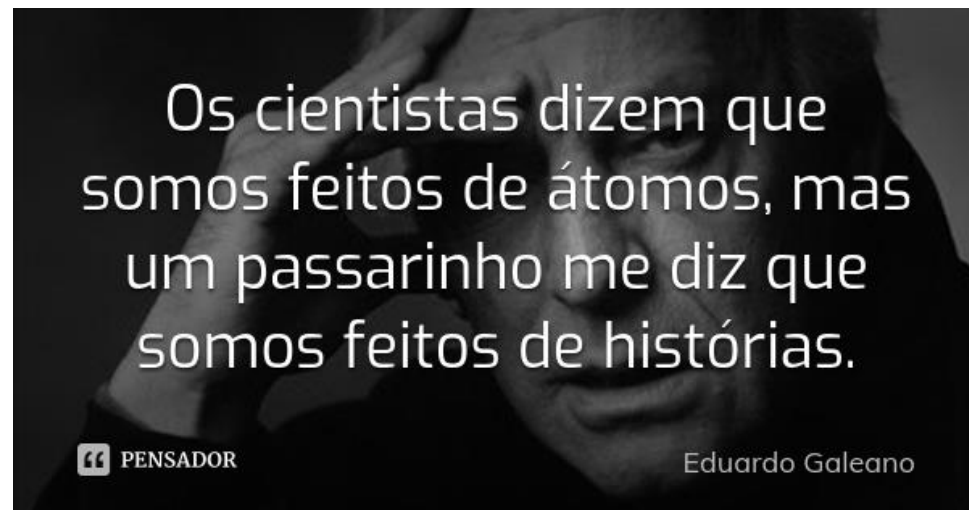
Unraveling the Quantum Properties of Materials

October 9th 2020 - 09:00 - 20:00 GMT-3
Este é um evento online

Registration

The workshop will take place at a Google Meeting Room.

To get the link just send an e-mail to Fazzio70Organizers@outlook.com with the word "registration" at the subject field.



Celebrating Prof. Adalberto Fazzio's 70th Birthday



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 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
elétons

Energia
cinética dos
núcleos

Interação
núcleo-
elétron

Interação
elétron-
elétron

Interação
núcleo-
núcleo

Aproximação de Born-Oppenheimer

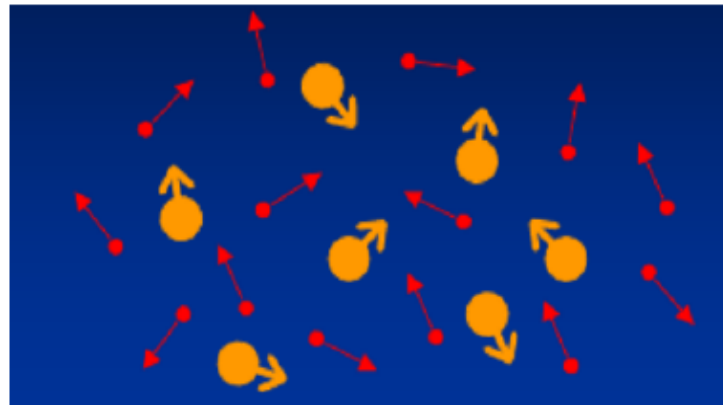
$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Os elétrons respondem instantaneamente ao potencial dos núcleos.

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

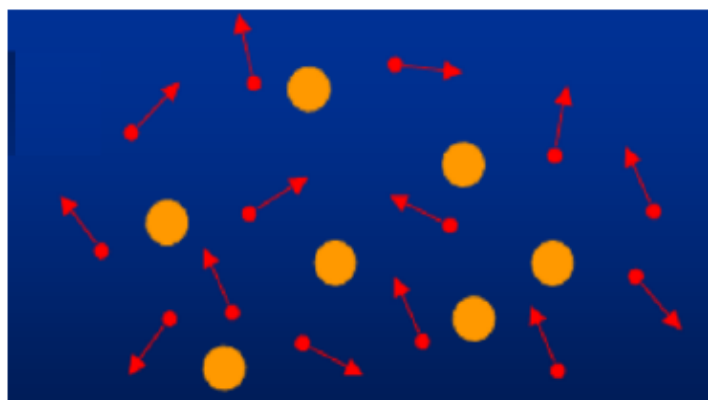
Aproximação de Born-Oppenheimer

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



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

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

Aproximações:

- ❖ α de Slater
- ❖ Hartree-Fock
- ❖ Pós Hartree-Fock
- ❖ DFT

Teoria do Funcional da Densidade

- **Hamiltoniano eletrônico: problema de muitos corpos interagentes.**

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

- **Solução: todos os observáveis podem ser baseados a partir da densidade eletrônica.**

Teoremas de Hohenberg e Kohn

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(\mathbf{r})$$

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \Leftrightarrow H \Leftrightarrow \Psi_0 \Leftrightarrow E_0$$

- **Primeiro Teorema:**

O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

$$\rho_0(\mathbf{r}) \Leftrightarrow v_{ext}(\mathbf{r}) \implies \rho_0(\mathbf{r}) \Leftrightarrow E_0$$

- **Segundo Teorema:**

O funcional da densidade $E[\rho]$ é minimizado para $\rho = \rho_0$

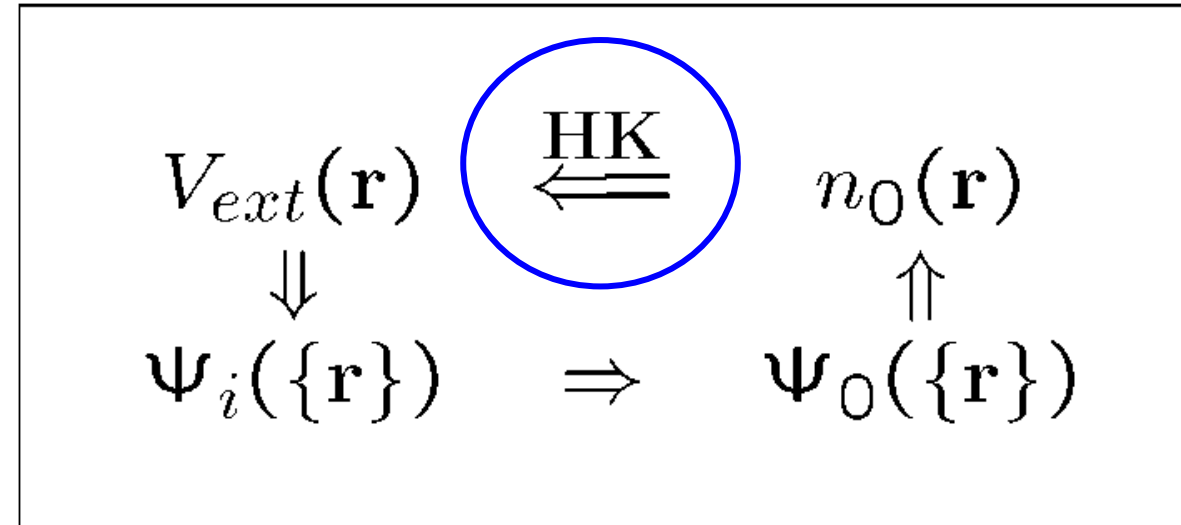
$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad \text{A energia como funcional da densidade}$$

Teoria do funcional da densidade

- O potencial externo V_{ext} e o número de elétrons (N) definem completamente o problema quântico.
- As funções de onda são (em princípio) unicamente determinadas, via a eq. de Schrödinger
- Todas as propriedades do sistema derivam da solução da eq. de Schrödinger
- A energia (e todas as demais propriedades) é um funcional de V_{ext} e N

Fundamentos de DFT

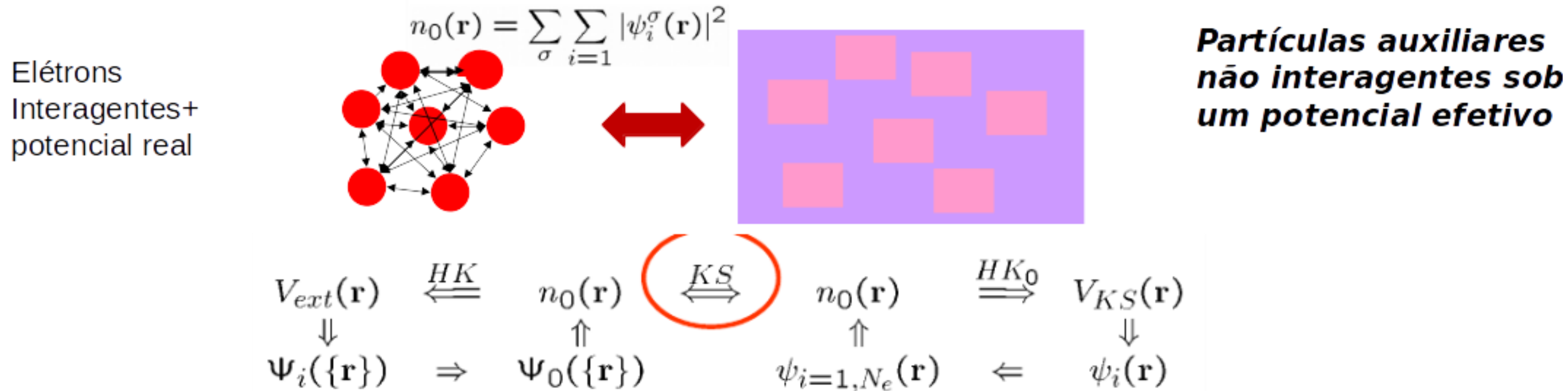
- Hohenberg-Kohn (1964)



- Todas as propriedades do sistema **de muitos corpos** são determinadas pela densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$
 - Cada propriedade é **funcional** da densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, que é escrita como $f[n_0]$
 - Um funcional $f[n_0]$ mapeia uma função para um resultado: $n_0(\mathbf{r}) \rightarrow f$
-

Retomando: Teoria do funcional da densidade

- **Kohn-Sham** (1965) - Substitui o problema original de muitos corpos por um problema eletrônico de **elétrons independentes** - que pode ser resolvido!
- A densidade do estado fundamental deve ser a mesma que a densidade exata



- Somente a densidade do estado fundamental e a energia são requeridas para ser as mesmas que no sistema original de muitos corpos

Kohn-Sham ansatz

- De Hohenberg-Kohn, a energia do estado fundamental é um funcional da densidade $E_0[n]$, mínimo em $n = n_0$
- De Kohn-Sham

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2,$$

$$E_{KS} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1} |\nabla \psi_i^{\sigma}|^2 + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n].$$

Equações para partículas independentes - *solúvel*

Troca - Correlation Functional - Teoria exata, mas funcional desconhecida!

-
- **Próxima etapa: encontrar funcionais aproximados, mas úteis.**

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)

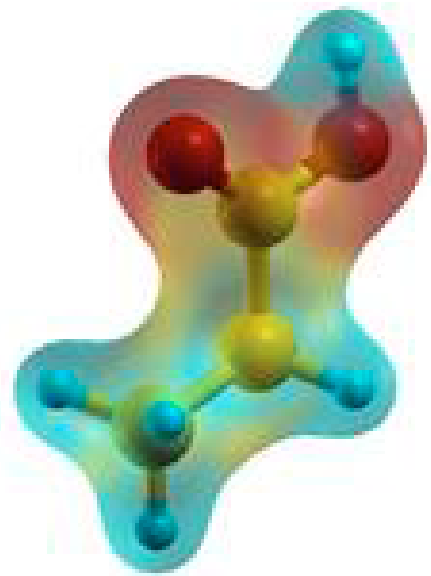
- É **Exata**, mas precisa de algumas aproximações (razoáveis)
- DFT é versátil: em principio, podemos aplicá-la para qualquer tipo de átomo, moléculas, líquidos, ou sólidos, em qualquer nível de dimensionalidade (0-d, 1-d, 2-d e 3-d)

Teoria do funcional da densidade

- Toda quantidade observável de um sistema quântico estacionário (não excitado) é determinado pela densidade do estado fundamental APENAS.
- A densidade do estado fundamental de um sistema interagente pode ser calculado a partir da densidade do estado fundamental de um sistema não interagente auxiliar em um campo efetivo.

IMPORTANTE: A *densidade* é a variável básica: o potencial externo determina unicamente a densidade de carga e a densidade de carga determina unicamente o potencial externo.

Retomando: Teoria do funcional da densidade



Sistema de elétrons não interagentes:
partícula independente



Sistema fictício com densidade $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$:
orbitais e autofunções de Kohn-Sham

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

↓
Energia
cinética de
elétrons não
interagentes

↓
Interação
núcleo-elétron
(potencial
externo)

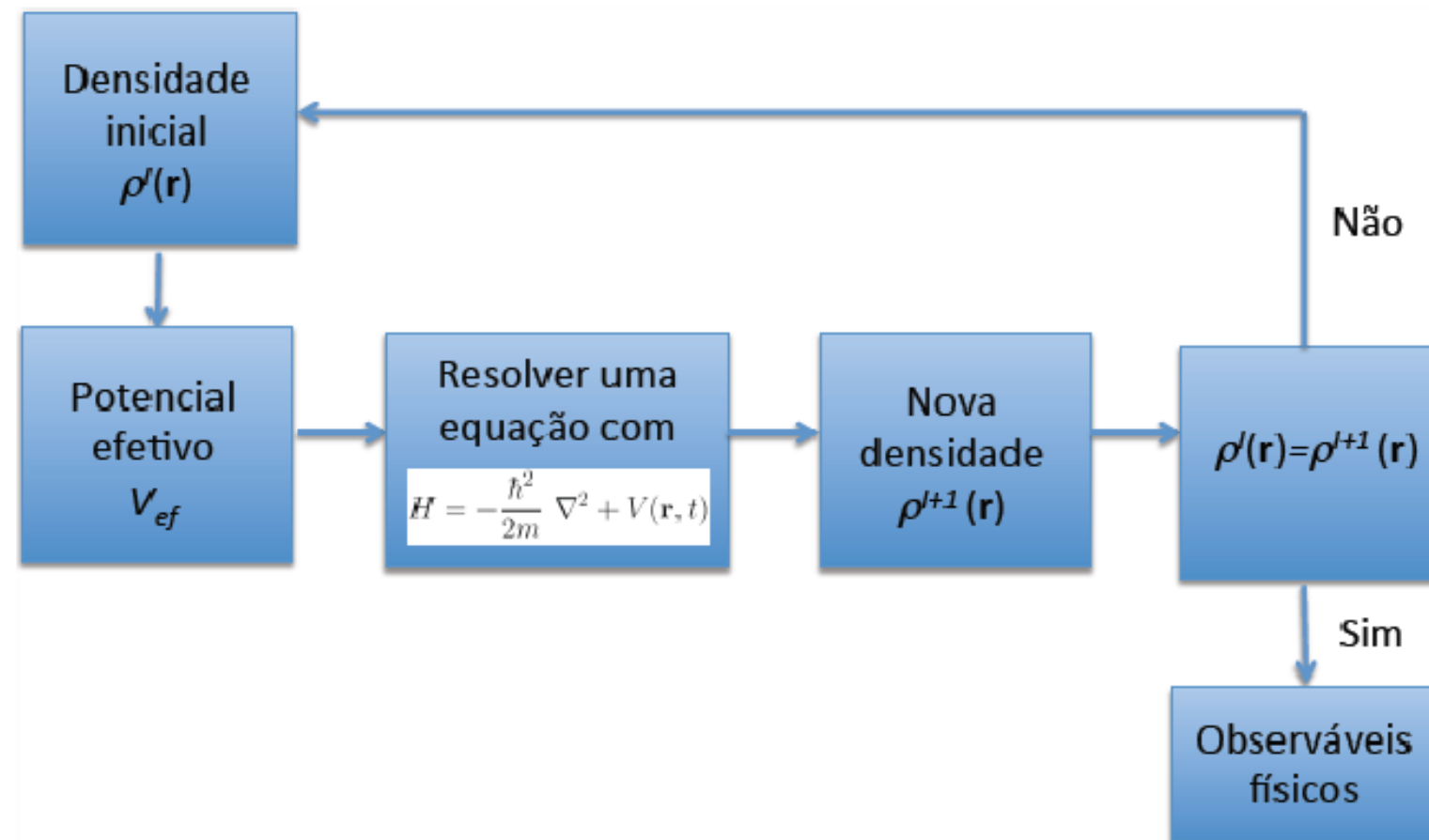
↓
Interação
elétron-
elétron

↓
Energia de
troca e
correlação

Retomando: Teoria do funcional da densidade

Cálculo autoconsistente

- O potencial efetivo depende da densidade eletrônica que depende das autofunções de Kohn-Sham



Os funcionais de troca-correlação

O Funcional de troca-correção é claramente a chave para o sucesso do DFT

Um aspectos mais atraentes do DFT é que mesmo as aproximações relativamente simples ao V_{xc} podem dar resultados bastante precisos.

A aproximação de densidade local (LDA) é de longe a mais simples e mais utilizada entre os funcionais de troca-correlação.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) f(\rho) dr$$

Aproximado como a energia xc de gás de elétrons homogêneo

Ceperley e Alder * realizaram cálculos Monte Carlo quântico bastante acurados para o gás de elétrons.

Parametrizar energias (ex., Perdew-Zunger) to obter $f(\rho)$

Tipos de Funcionais de Troca e Correlação:

**LDA, LSDA Local (Spin) Density Approximation:
Gás homogêneo de elétrons**



Boa performance para metais e sistemas com ρ uniforme

**GGA, mGGA Generalized Gradient Approximations:
Gradiente em um sistema de densidade eletrônica
não uniforme**



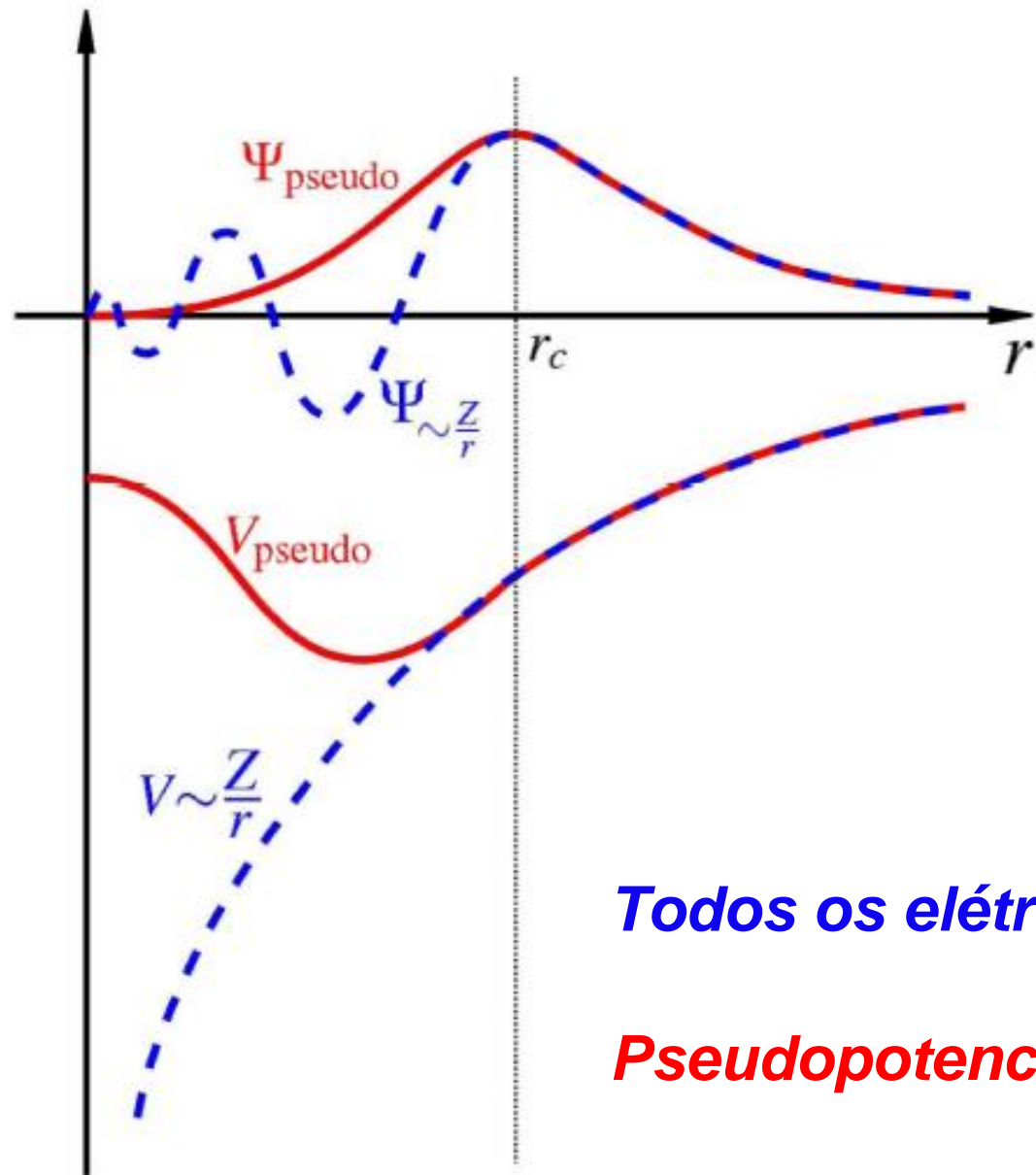
**Melhora as propriedades moleculares
Exemplos: PBE, PW91, BLYP**

Funcionais Híbridos (combinam GGA, LDA) → B3LYP

Tipos de Funcionais de Troca e Correlação:

| | <i>Descrição</i> |
|--------------------------------|---|
| <i>LDA, LSDA</i> | <i>Valor da densidade e pode também incluir densidade de spin</i> |
| <i>GGA's (PBE, BLYP, PW91)</i> | <i>Inclui também gradientes</i> |
| <i>meta-GGA (TPSS)</i> | <i>Laplaciano, densidade da energia cinética</i> |
| <i>DFT+U</i> | <i>Correção ad-hoc para orbitais localizados</i> |
| <i>Hybrid DFT (B3LYP, HSE)</i> | <i>Hartree-Fock superestima gap. Mistura em ~ 20% de HF, para obter corretamente os gaps.</i> |

Pseudopotenciais / All electron



O pseudopotencial é um potencial efetivo construído para substituir o potencial de todos os elétrons (potencial total).

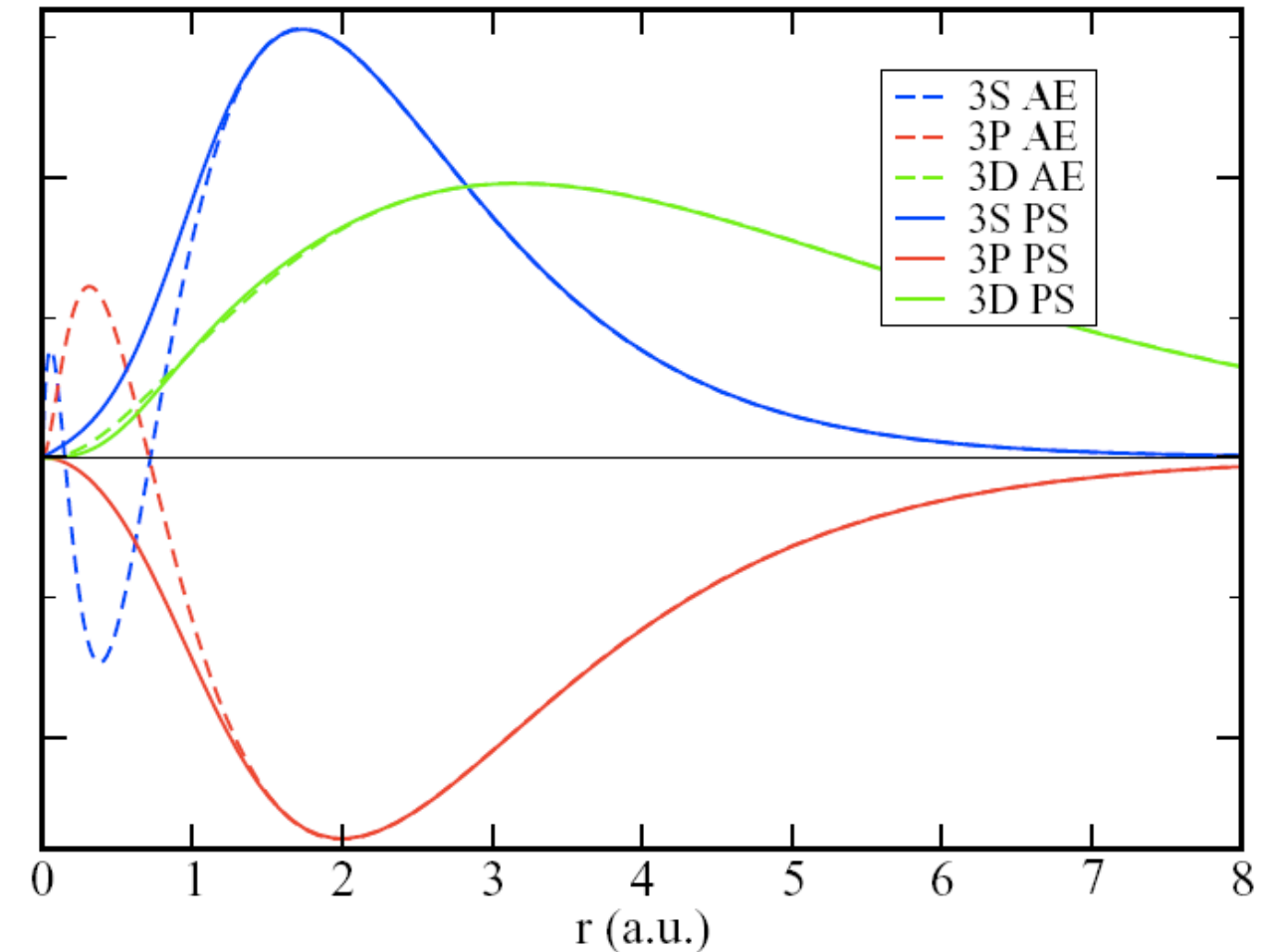
Aqui, os estados centrais são eliminados e os elétrons de valência são descritos por funções de pseudo-onda com significativamente menos nós.

Todos os elétrons oscilam perto do núcleo.

Pseudopotenciais significativamente menos nós (suave)

Pseudopotenciais

- O objetivo é suavizar as ψ_i para minimizar $E_{\text{cut-off}}$ (relacionada com o número de ondas planas para representar o sistema);
- Compromisso entre r_c e transferibilidade;

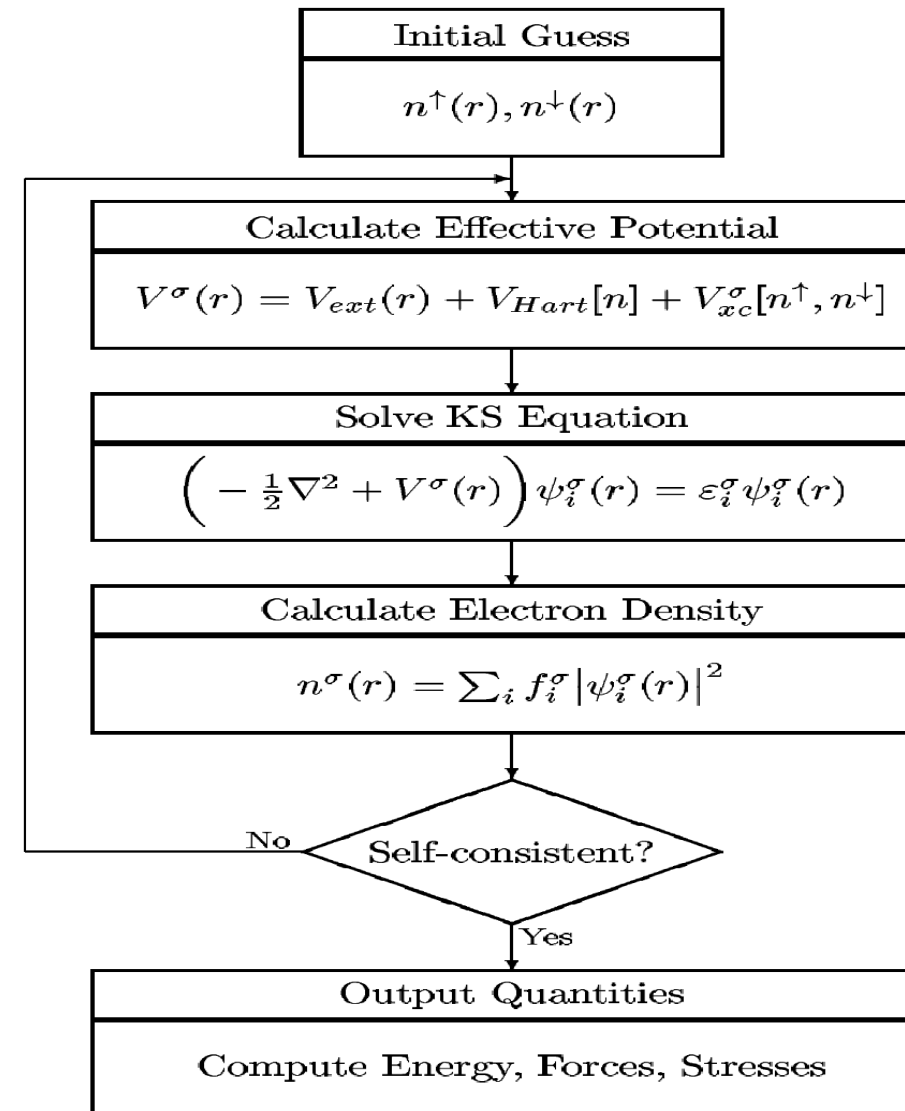


Implementação numérica das equações de K-S

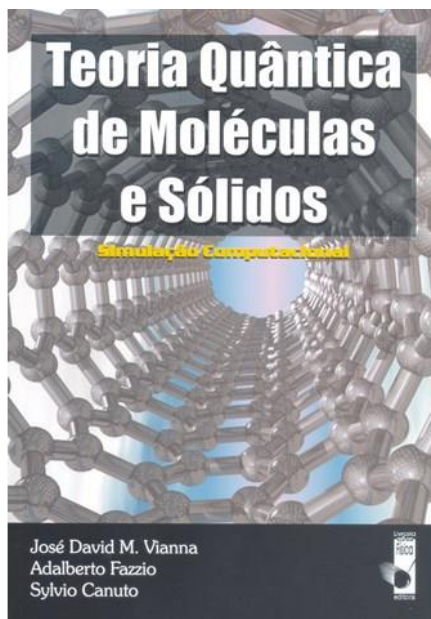
O conjunto das equações K-S é um conjunto autoconsistente.

Pode ser resolvido simultaneamente até que a convergência seja alcançada

Desvantagens do DFT:



Leitura recomendada em DFT



Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December, 2006

A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory

Klaus Capelle

*Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, São Carlos, 13560-970 SP, Brazil*

Received on 4 October, 2006

This paper is the outgrowth of lectures the author gave at the Physics Institute and the Chemistry Institute of the University of São Paulo at São Carlos, Brazil, and at the VIIIth Summer School on Electronic Structure of the Brazilian Physical Society. It is an attempt to introduce density-functional theory (DFT) in a language accessible for students entering the field or researchers from other fields. It is not meant to be a scholarly review of DFT, but rather an informal guide to its conceptual basis and some recent developments and advances. The Hohenberg-Kohn theorem and the Kohn-Sham equations are discussed in some detail. Approximate density functionals, selected aspects of applications of DFT, and a variety of extensions of standard DFT are also discussed, albeit in less detail. Throughout it is attempted to provide a balanced treatment of aspects that are relevant for chemistry and aspects relevant for physics, but with a strong bias towards conceptual foundations. The paper is intended to be read before (or in parallel with) one of the many excellent more technical reviews available in the literature.

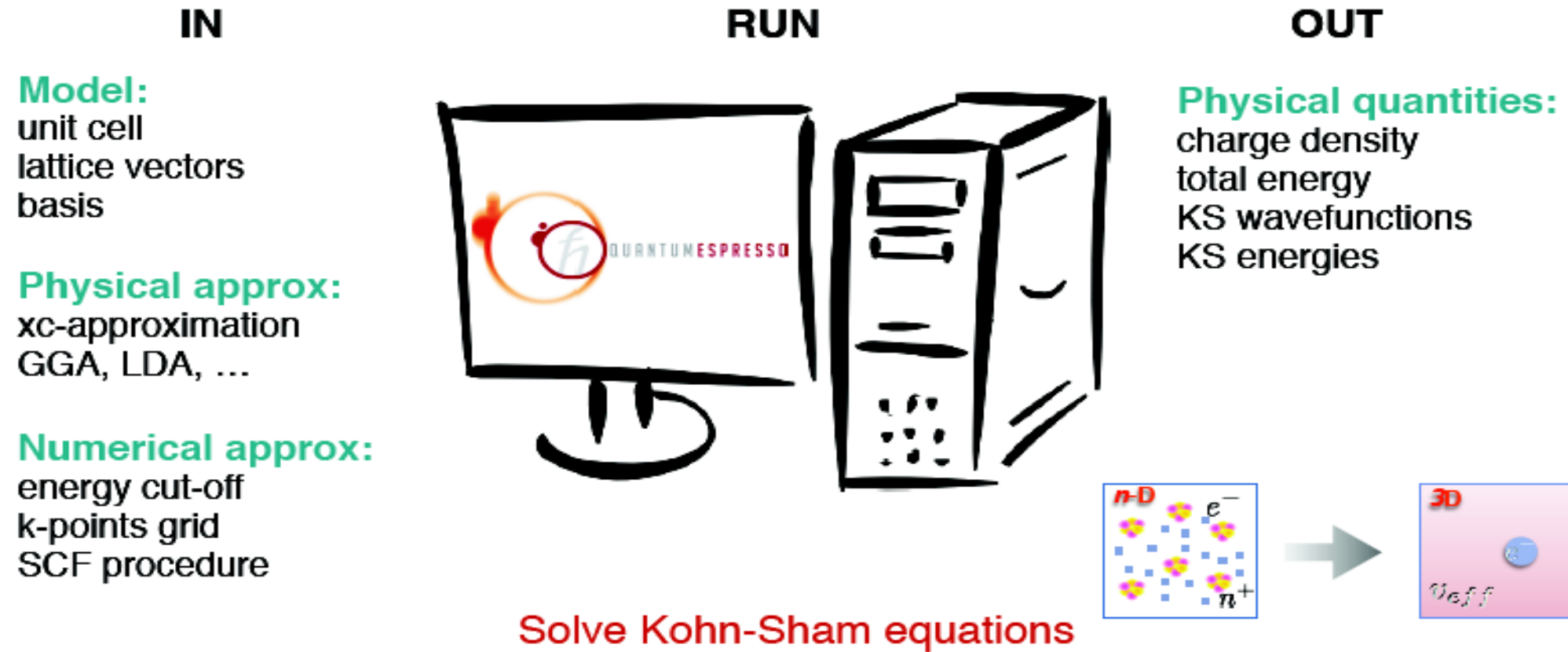
Keywords: Density-functional theory; Electronic-structure theory; Electron correlation; Many-body theory; Local-density approximation



Klaus Capelle

Aplicações em ciência de materiais

Kohn-Sham equations



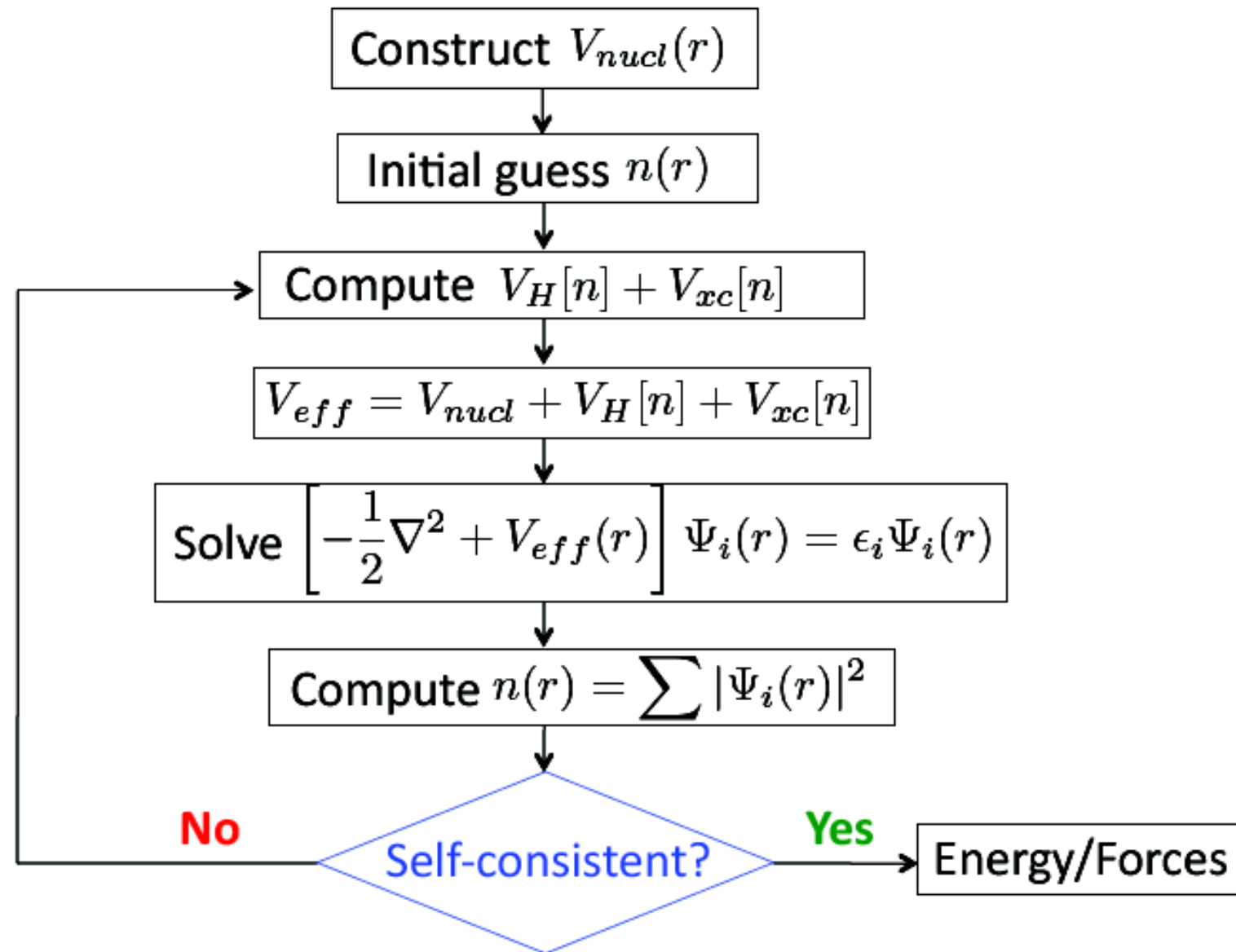
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H[n(r)] + V_{XC}[n(r)] \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

External nuclear potential

Hartree potential

Exchange-correlation potential

Aplicações em ciência de materiais

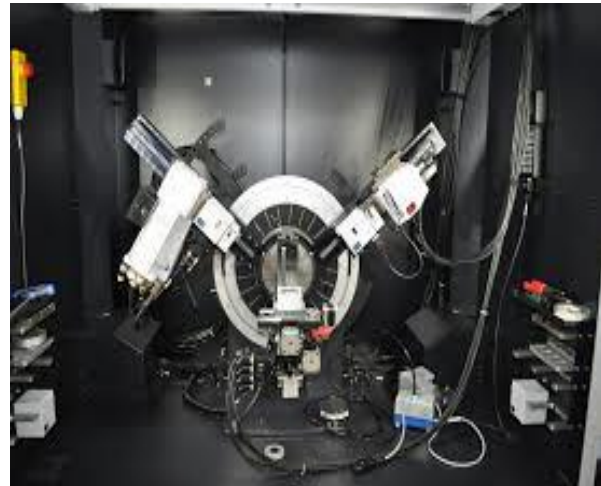


Aplicações em ciência de materiais

O que podemos obter?

- Energia (estabilidade relativa entre estruturas);
- Propriedades estruturais, geometria;
- Resposta a perturbações externas;
- (Constantes elásticas, piezoelétricas e dielétricas);
- Propriedades vibracionais;
- Potencial químico, energias de ionização, afinidades eletrônicas;
- Energias de defeitos e propriedades de transporte;

Materials characterization



X-RAY



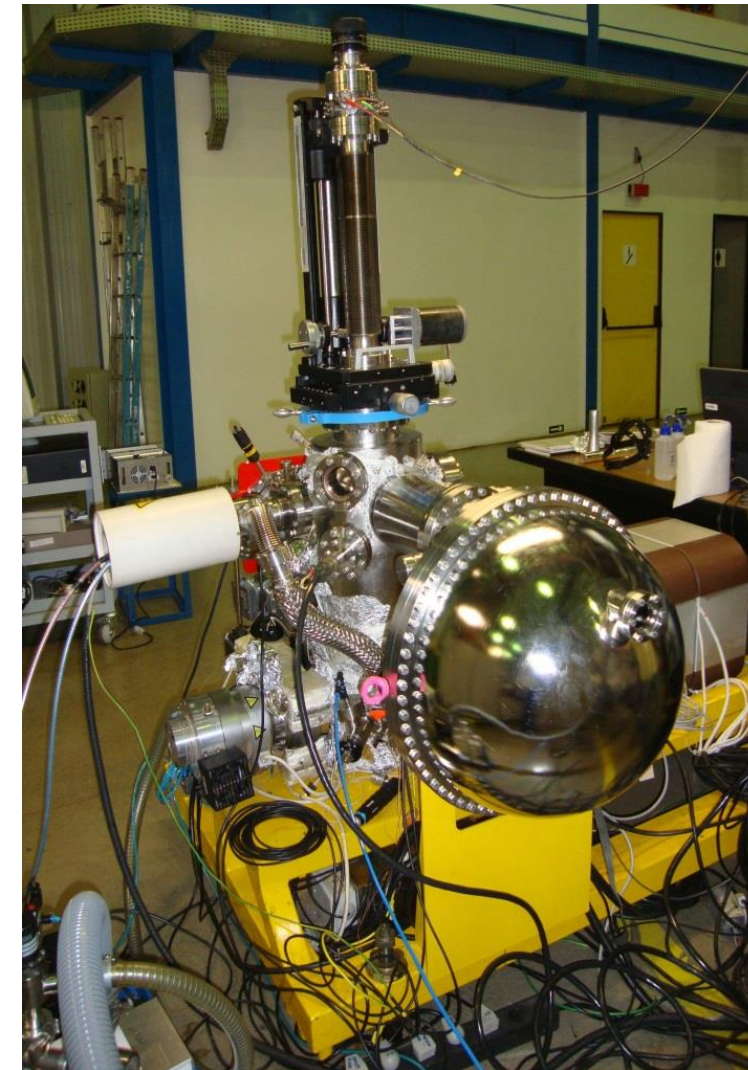
FTIR / Raman



NMR



AFM



XAS

Aplicações em ciência de materiais

Distinguir entre sítios diferentes com pequenas diferenças de espalhamento.

Microscópio de força atômica (AFM)

Caracterização de superfícies

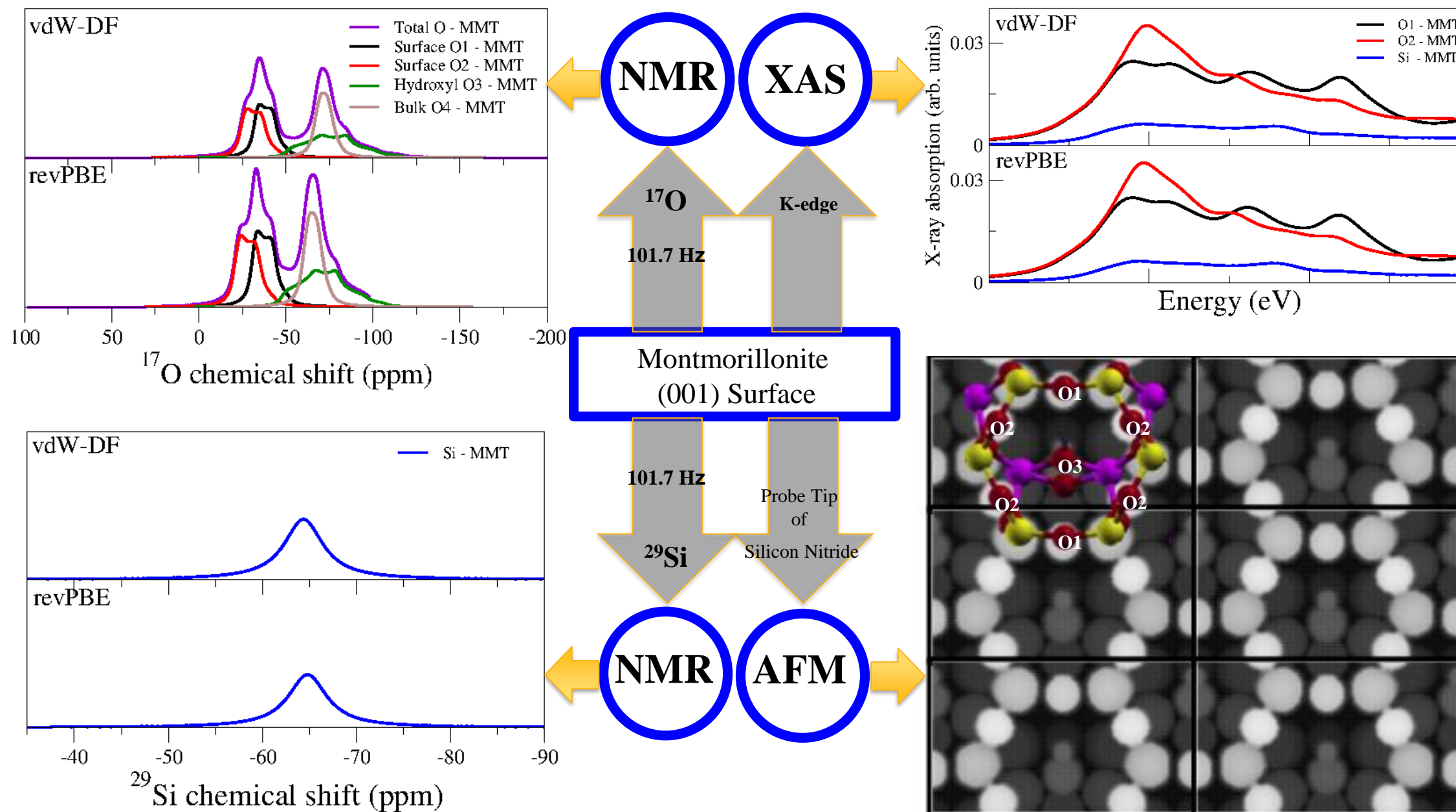
Espectroscopia por absorção de raio X (XAS)

É possível fazer uma correlação clara com a estrutura atômica e as curvas força-distância.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

First Principles Characterization of Silicate Sites in Clay Surfaces

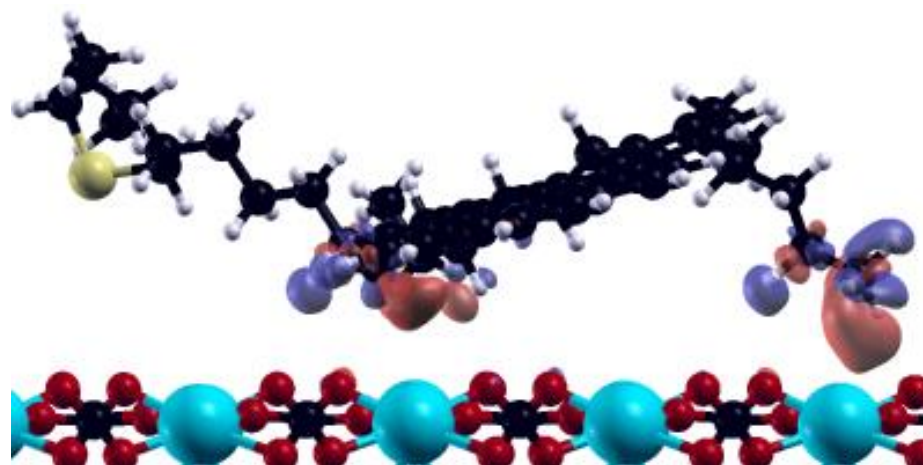
Alvim, R. S.; Miranda, C. R. *PCCP Phys. Chem. Ch. Ph.*, 2015, 17, 4952-4960.



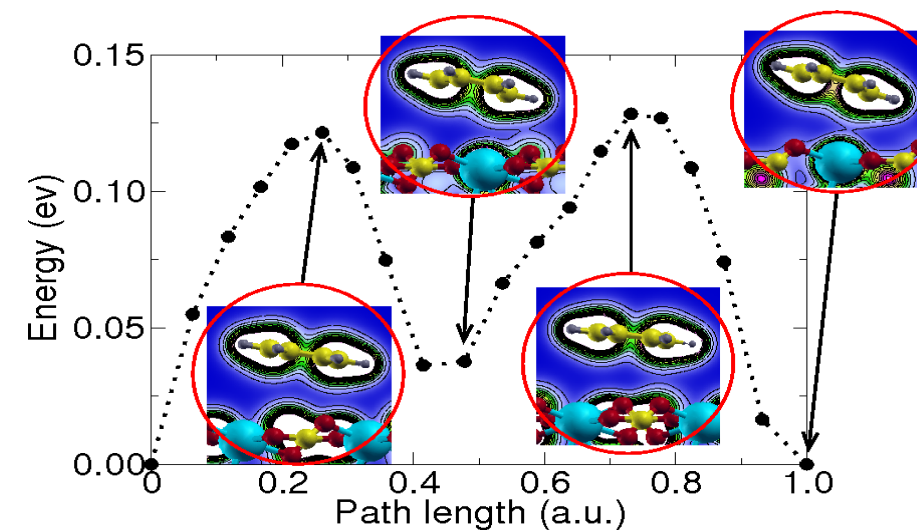
First principles calculations

“Standard Model” – DFT-vdW GGA

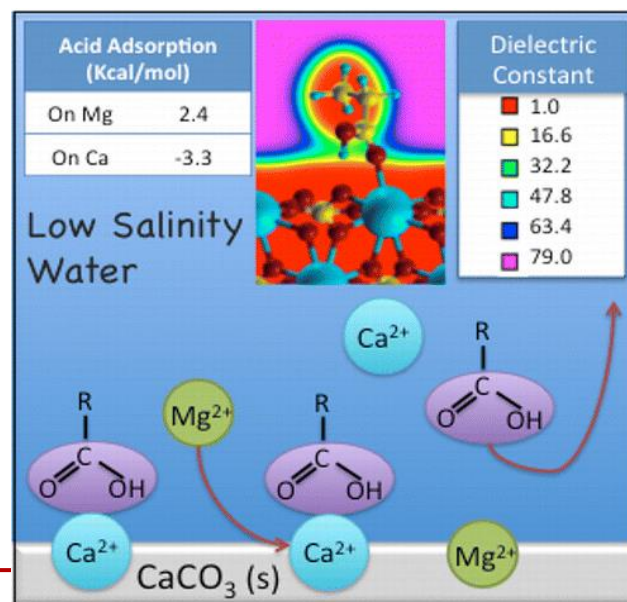
Energy Fuels, 31, 11743 (2017)
RSC Advances: 6, 95328 (2016)
J. Phys. Chem. C, 118, 19180 (2014)
JCP 141, 204705 (2014)



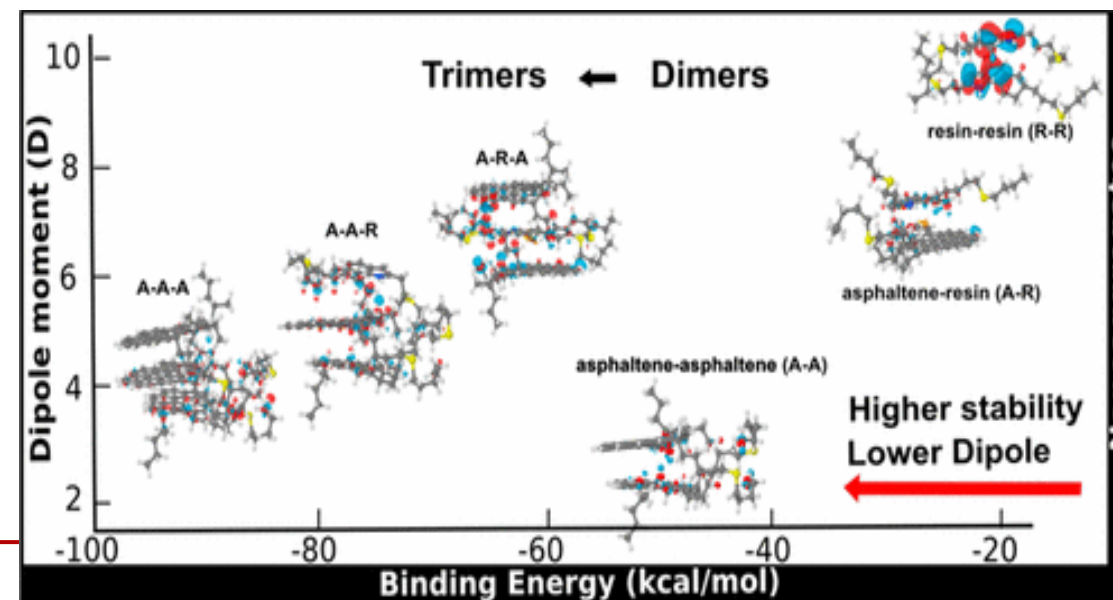
Hydrocarbon adsorption on rocks



Kinetics studies on mineral surfaces



Solvent and ionic exchange effects

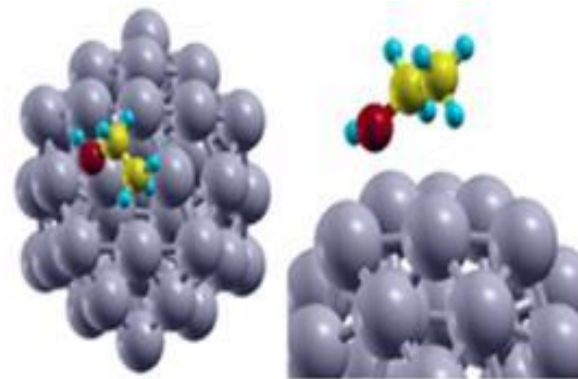
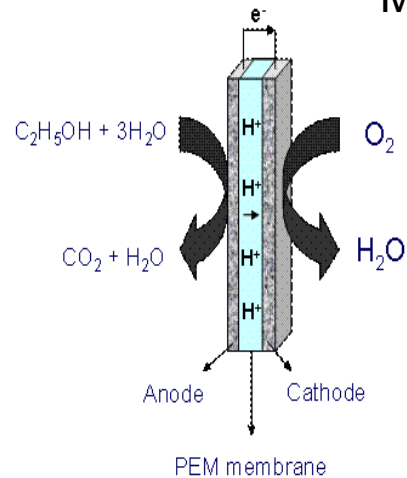


Nanoaggregation of asphaltenes and resins

Aplicações em ciência dos materiais

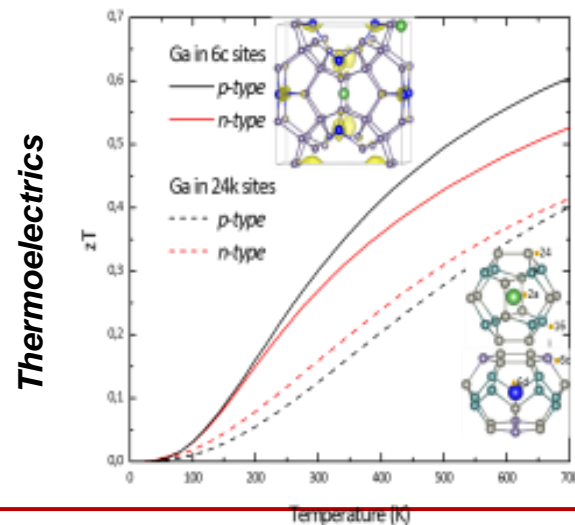
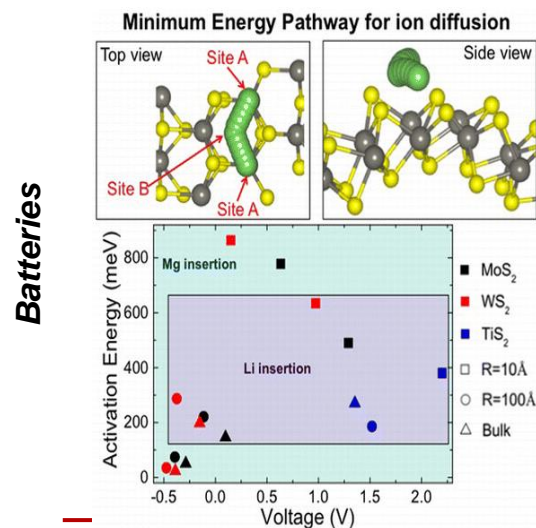
Materiais para armazenamento de energia e conversão

Molhabilidade em dispositivos eletroquímicos



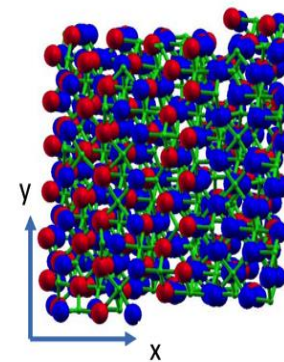
Ethanol catalysis @ NPs

Direct alcohols fuel cells

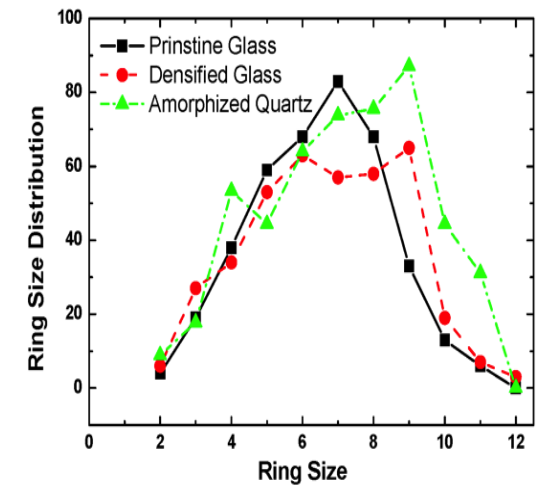
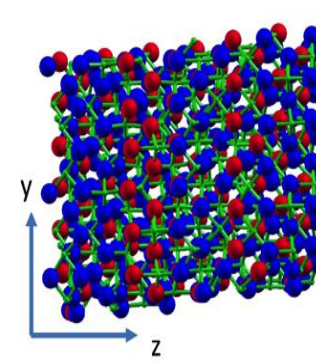


Materiais sob condições extremas

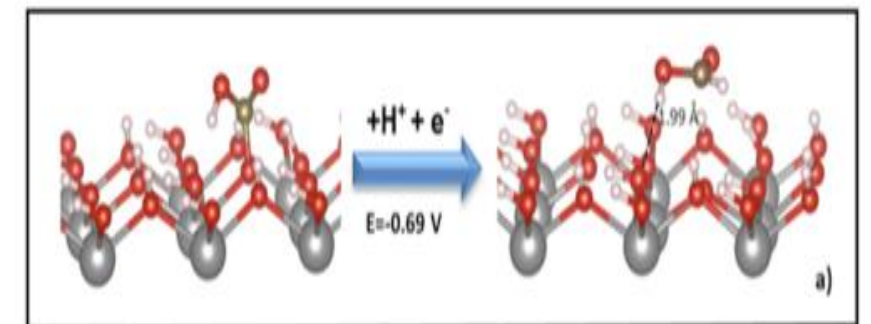
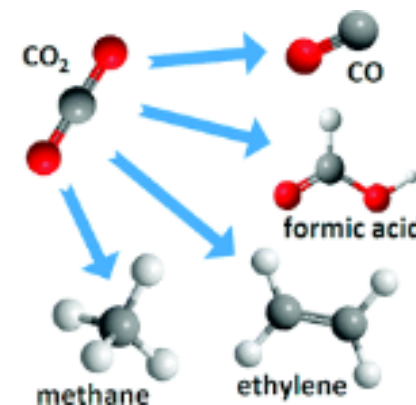
(a) 40 GPa



(b) 40 GPa



Conversão de CO₂ em matéria-prima



Phys. Rev. B **92**, 134102 (2015)

PNAS (2017) Liu, Wu, Liang, Liu, Miranda, Scandolo