

Teoria do Funcional da Densidade

50 anos da DFT:

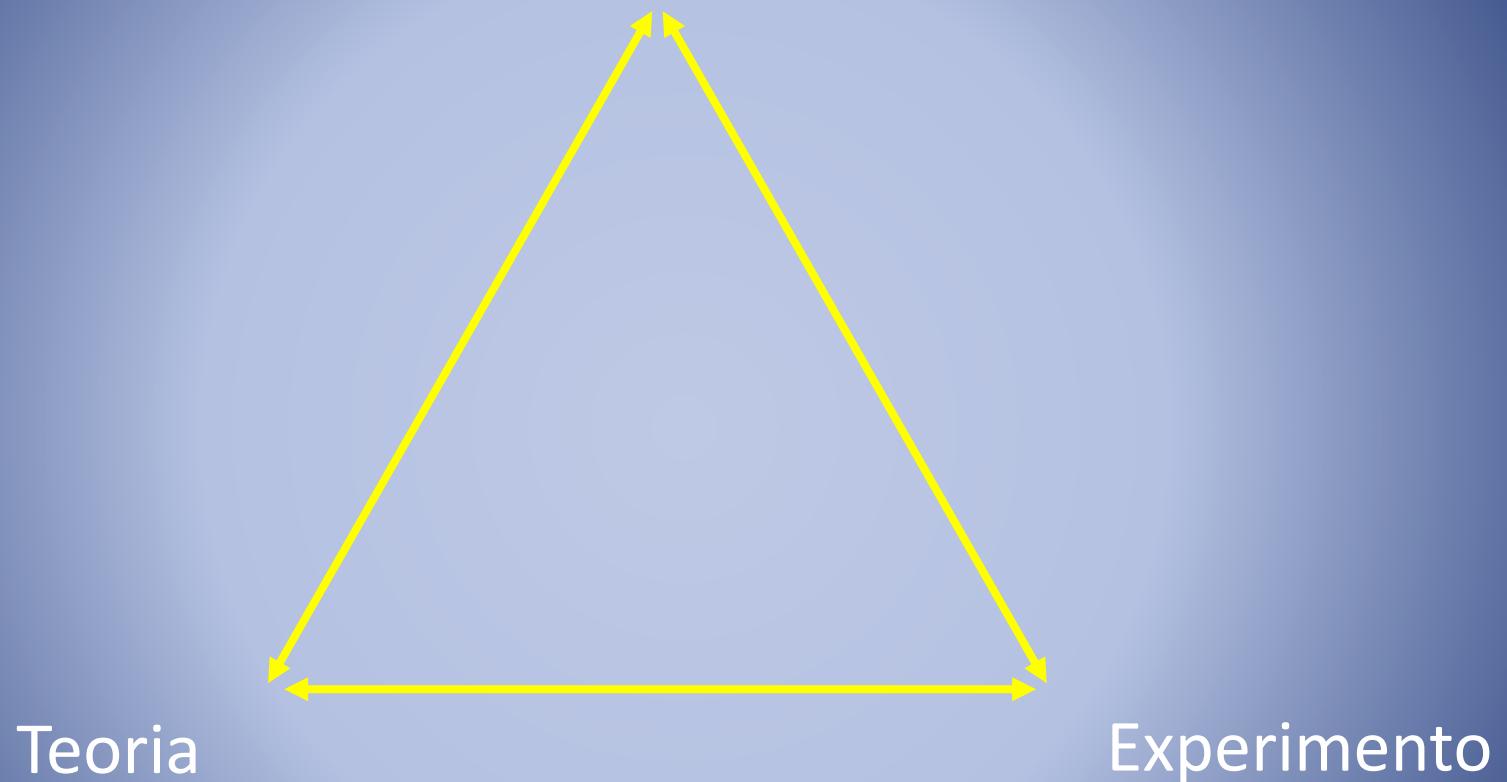
A teoria que revolucionou o  
estudo da matéria condensada

Alex Antonelli

Curso de Verão IFGW

09/02/2015

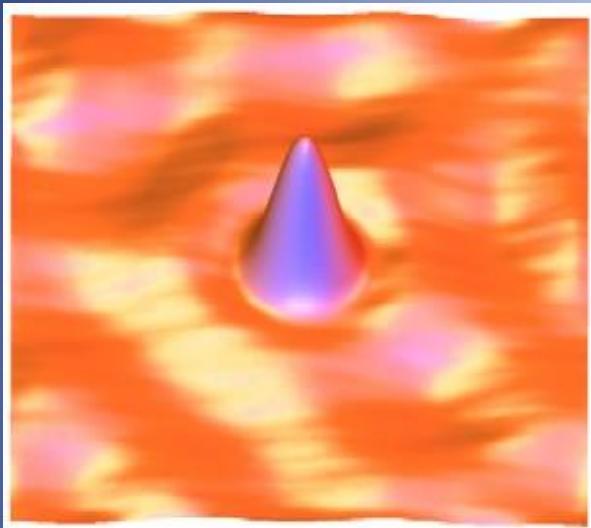
# Modelagem Computacional



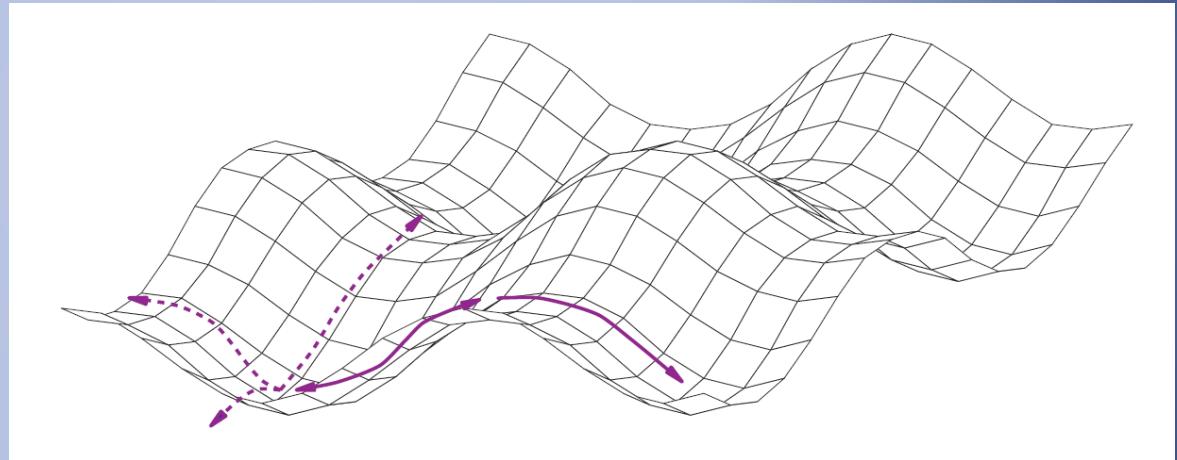
# Objetivos da Física Computacional aplicada à Matéria Condensada

- Entender processos físicos em sistemas complexos
- Estudar processos físicos de difícil acesso experimental
  - ✓ Entender os processos físicos em nível microscópico
  - ✓ Novos materiais
  - ✓ Sistemas biológicos
  - ✓ Matéria sob condições extremas
  - ✓ .....

# Paisagens de Energia: um conceito unificador



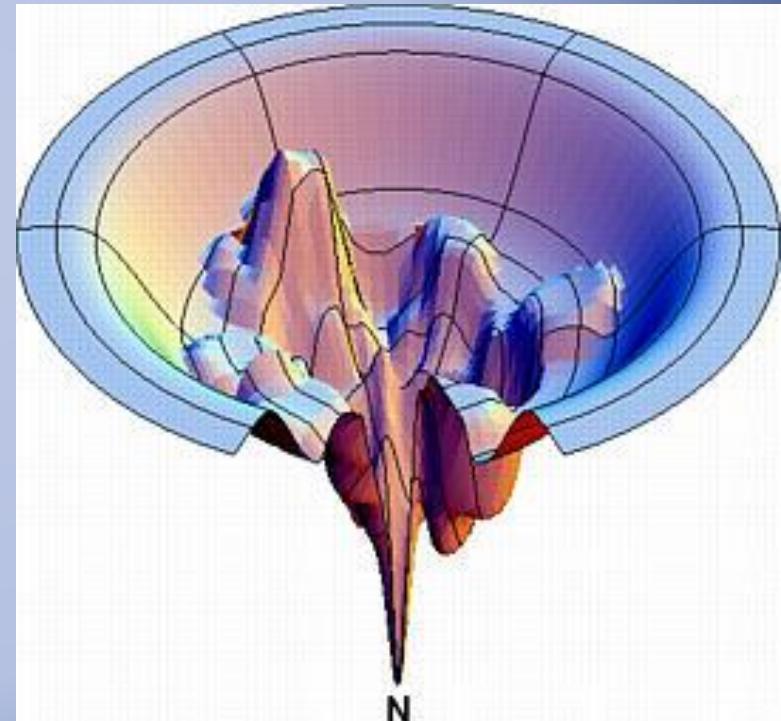
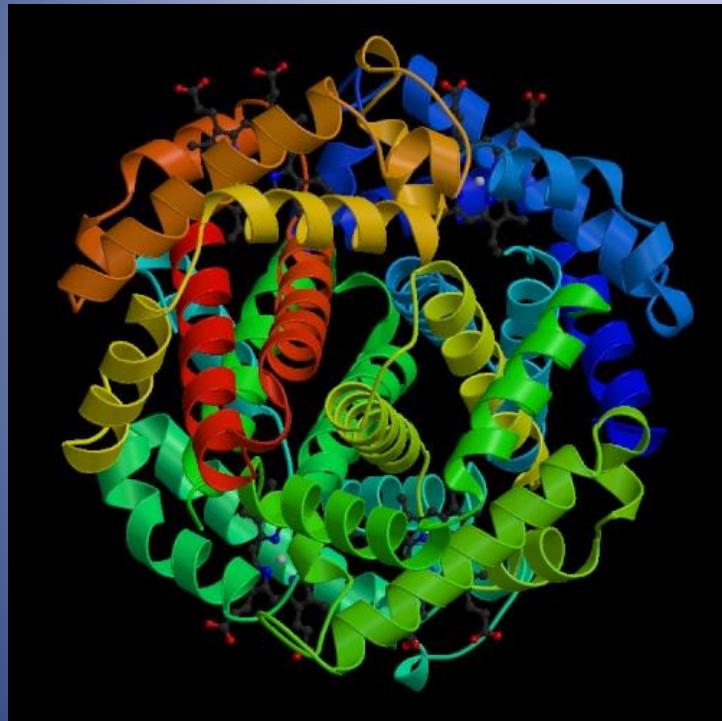
Átomo de cobalto  
adsorvido  
em superfície de cobre



Paisagem de Energia  
de um átomo sobre uma  
superfície

# Paisagens de Energia

## Enovelamento de Proteínas



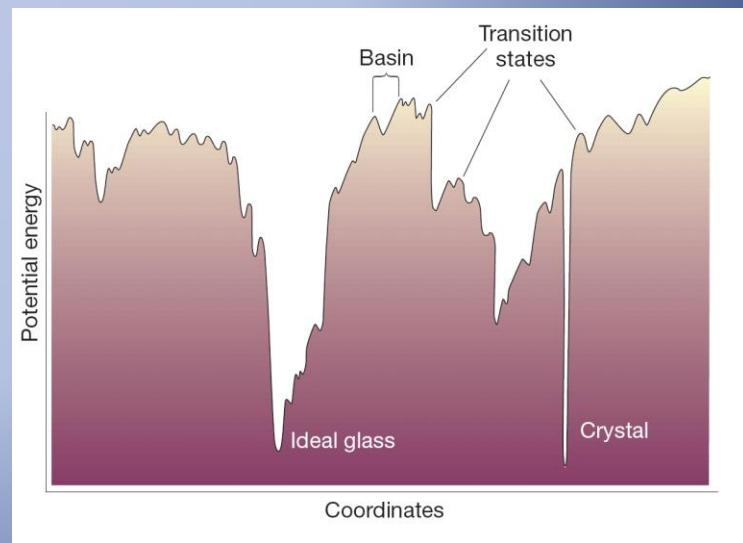
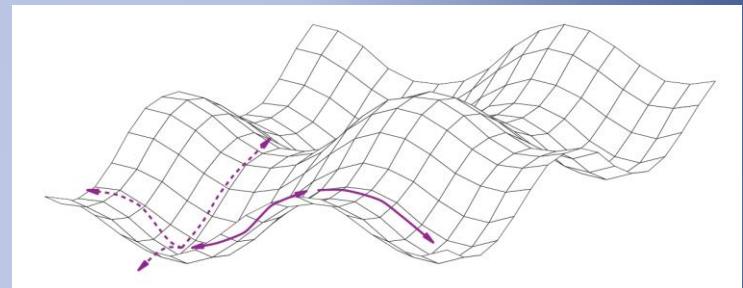
# Modelagem Computacional

Estratégias para explorar as  
Paisagens de Energia

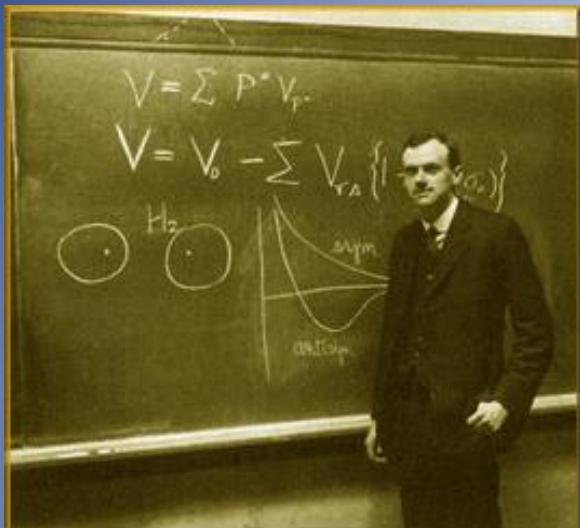
Minimização de Energia

Simulação

- { Método Monte Carlo
- { Dinâmica Molecular



# Como se chegar às Paisagens de Energia?



Dirac

The general theory of quantum mechanics is now almost complete....

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of large part of physics and the whole chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to to equations much too complicated to be soluble - Paul Dirac, Proc. Royal Soc. London A 123, 714 (1929)

# Equação de Schrödinger de um Sistema de Muitos Elétrons

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \right\} \psi = E \psi$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\{\vec{r}\})$$

- 1) Contém toda a informação sobre o sistema
- 2) Extremamente complexa
- 3) Qual o preço a se pagar?

# Complexidade Computacional

$$N = 10^3 \text{ elétrons} \longrightarrow 3 \cdot N \text{ coordenadas}$$

Se necessitarmos 3 bits para registrar cada coordenada

$$3^{3000} \gg 10^{1431} \text{ bits}$$

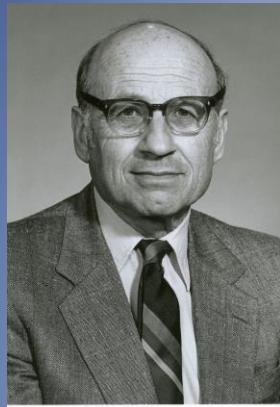
Número de bárions no universo conhecido  $\approx 10^{80}$   
→ não é um conceito científico legítimo

(W. Kohn palestra Prêmio Nobel de Química 1998)

# DFT e suas citações: Nature 2014

- # 7: Lee, Yang, & Parr, Phys. Rev. B 1988, 46.702 citações
- # 8: Becke, J. Chem. Phys. 1993, 46.145 citações
- # 16: Perdew, Burke, & Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 35.405  
citações
- # 25: Becke, Phys. Rev. A 1988, 26.475 citações
- # 34: Kohn & Sham, Phys. Rev. A 1965, 23.059 citações
- # 39: Hohenberg & Kohn, Phys. Rev. 1964, 21,931 citações
- # 43: Kresse & Furthmüller, Phys. Rev. B, 18.856 citações
- # 49: Monkhorst & Pack, Phys. Rev. B, 17.087 citações

# Teoria do Funcional da Densidade

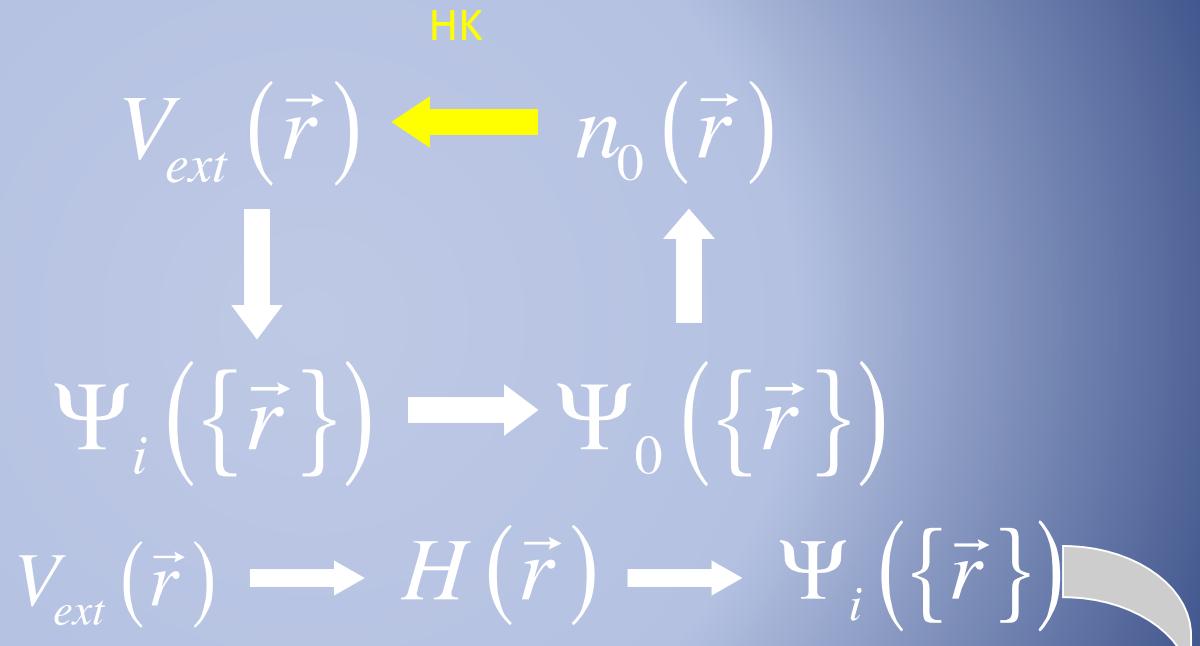


Kohn



Hohenberg

Teorema HK (1964)



Todas as propriedades do sistema são completamente determinadas apenas pela densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$

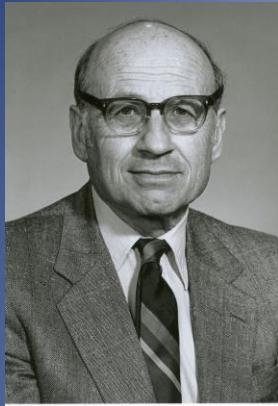
# Teoria do Funcional da Densidade

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}$$

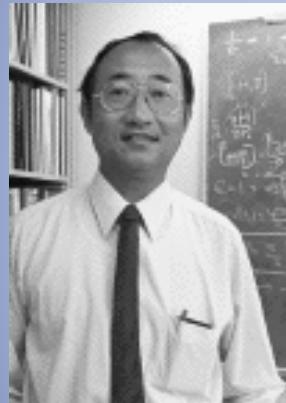
$\hat{T}$        $\hat{V}_{\text{ext}}$        $\hat{V}_{\text{int}}$

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{Y \rightarrow n_0} \langle Y | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}} | Y \rangle \\ &= T[n_0] + V_{\text{ext}}[n_0] + E_{\text{int}}[n_0] \end{aligned}$$

# Teoria do Funcional da Densidade



Kohn



Sham

O *Ansatz* de Kohn e Sham (1965)

$$n(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$$



Sistema  
interagente



Sistema auxiliar  
não-interagente

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]$$

# Teoria do Funcional da Densidade

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int d\vec{r}_i \phi_i^*(\vec{r}_i) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_i)$$

$$V_{ext}[n] = \sum_i \int d\vec{r}_i |\phi_i(\vec{r}_i)|^2 V_{ext}(\vec{r}_i)$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$E_{XC}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{XC}[n](\vec{r})$$

# Teoria do Funcional da Densidade

Método Variacional  $\frac{dE[n]}{df_i^*} = 0$ , com  $\langle f_i | f_j \rangle = d_{i,j}$

## Equações de Kohn-Sham

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{XC}[n] \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$n_0(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$$

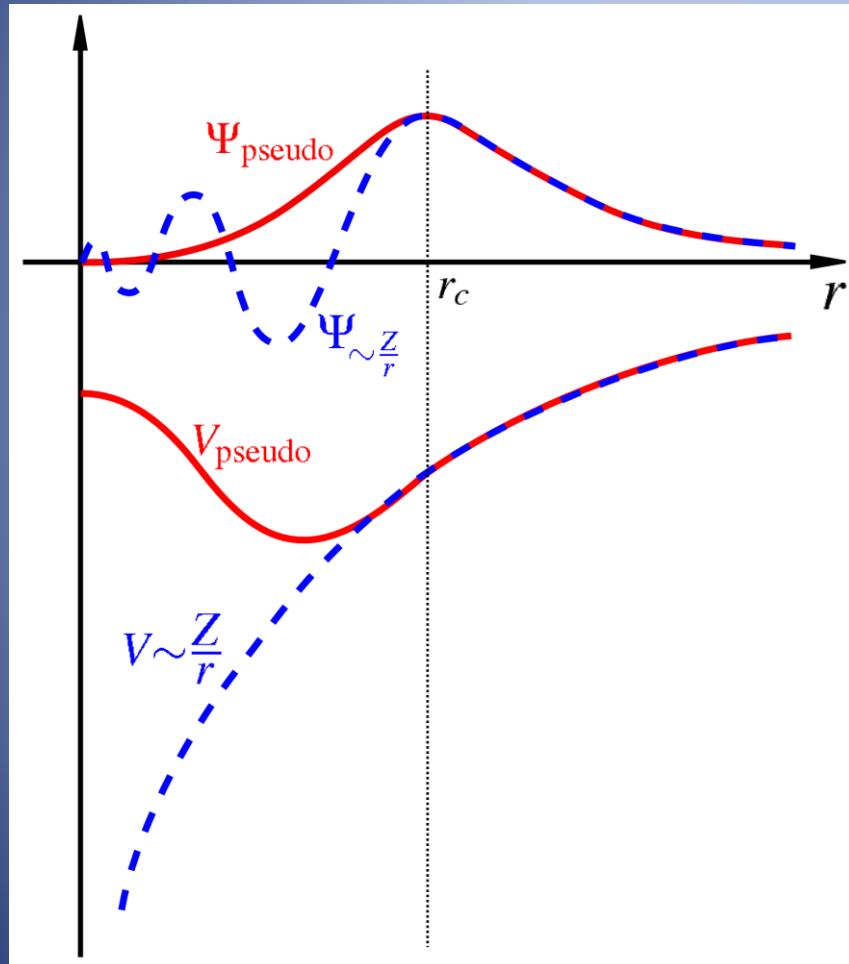


As autofunções das equações de Kohn-Sham geram a densidade do estado fundamental

# Bibliografia

- *Electronic Structure*, R. M. Martin, Cambridge Univ. Press (2004).
- W. Kohn, Nobel Lecture (1998),  
[www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.html)
- K. Capelle, Braz. Journal of Phys. **36**, 1318 (2006).

# Pseudopotenciais



Expansão em ondas planas

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Se a função tiver muitos nós precisamos muitas ondas planas, o que é muito caro do ponto de vista computacional

# Cordas de Nanotubos de Carbono

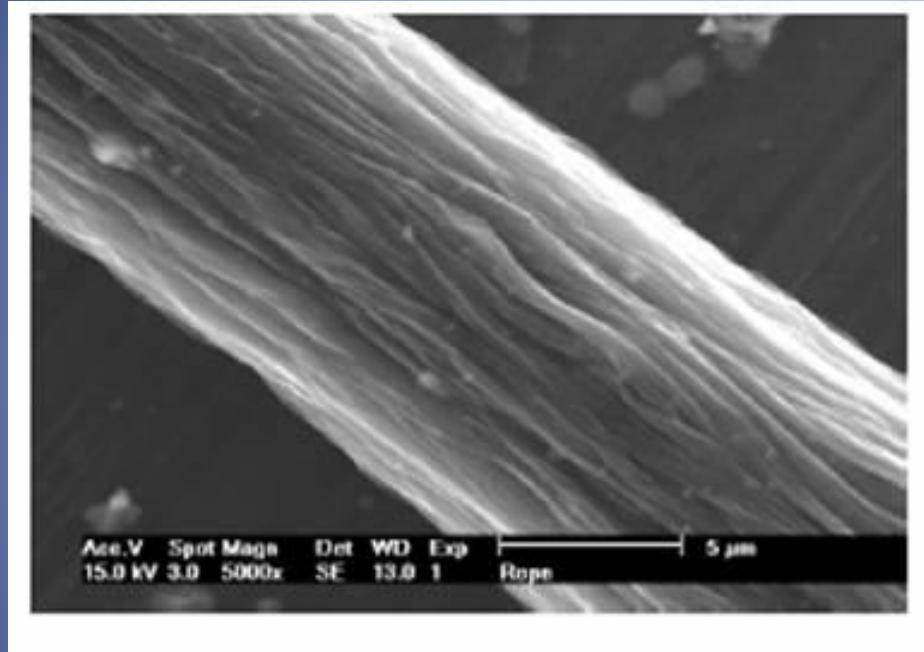
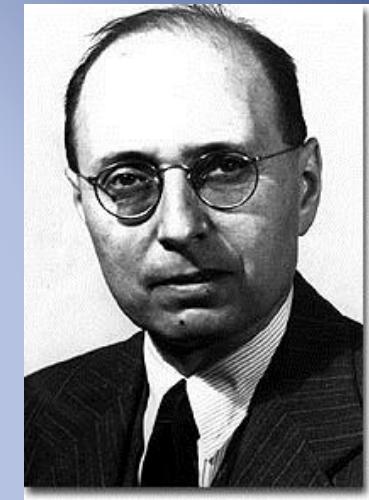
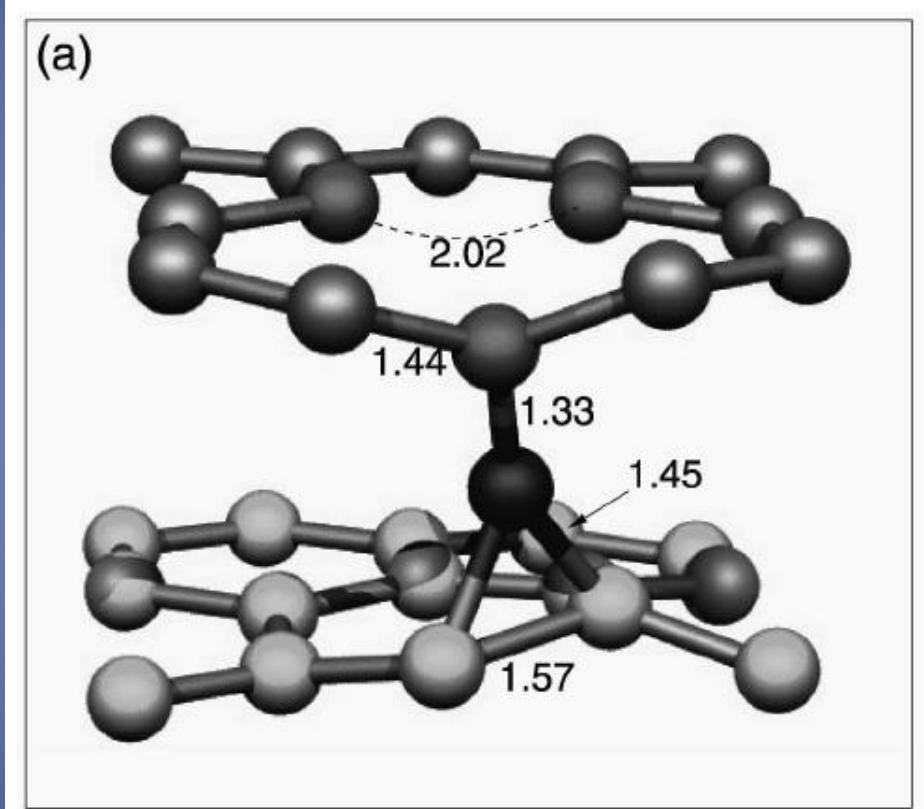


Imagen SEM de uma corda com feixes (bundles) de SWNTs orientados de forma homogênea

A resistência mecânica de cordas de nanotubos de carbono não é tão alta quanto o esperado, devido à fraca interação entre os nanotubos individuais e feixes de nanotubos dentro de uma corda.

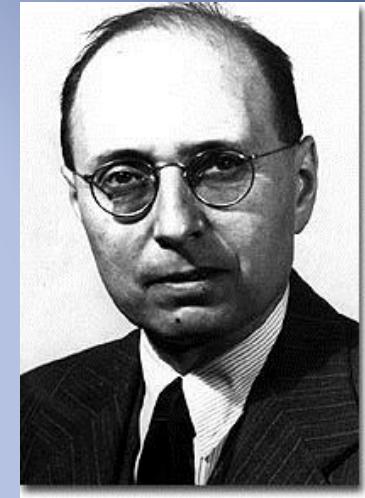
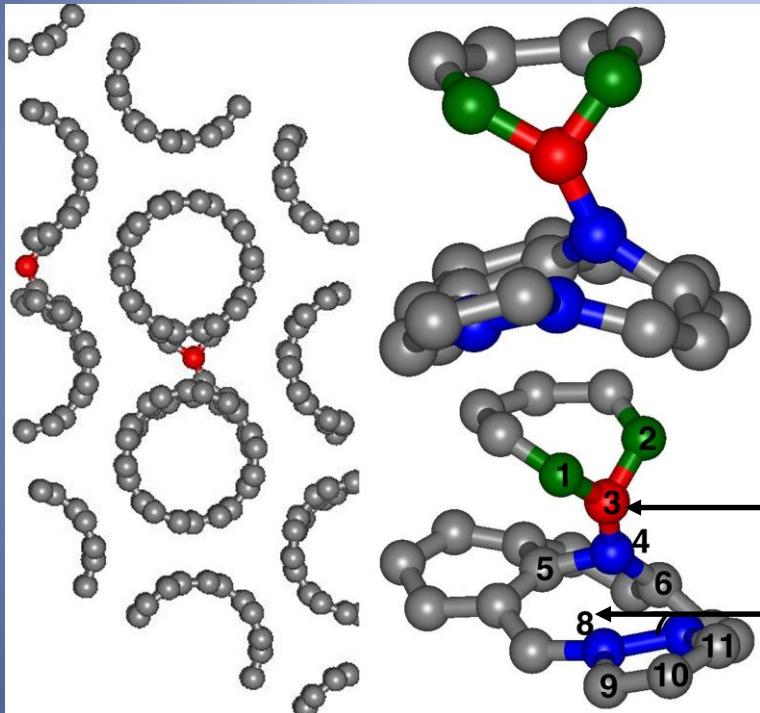
# Defeito de Wigner em Grafite



Wigner

Ewels et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 025505 (2003)

# Defeito de Wigner em Feixes de SWNT

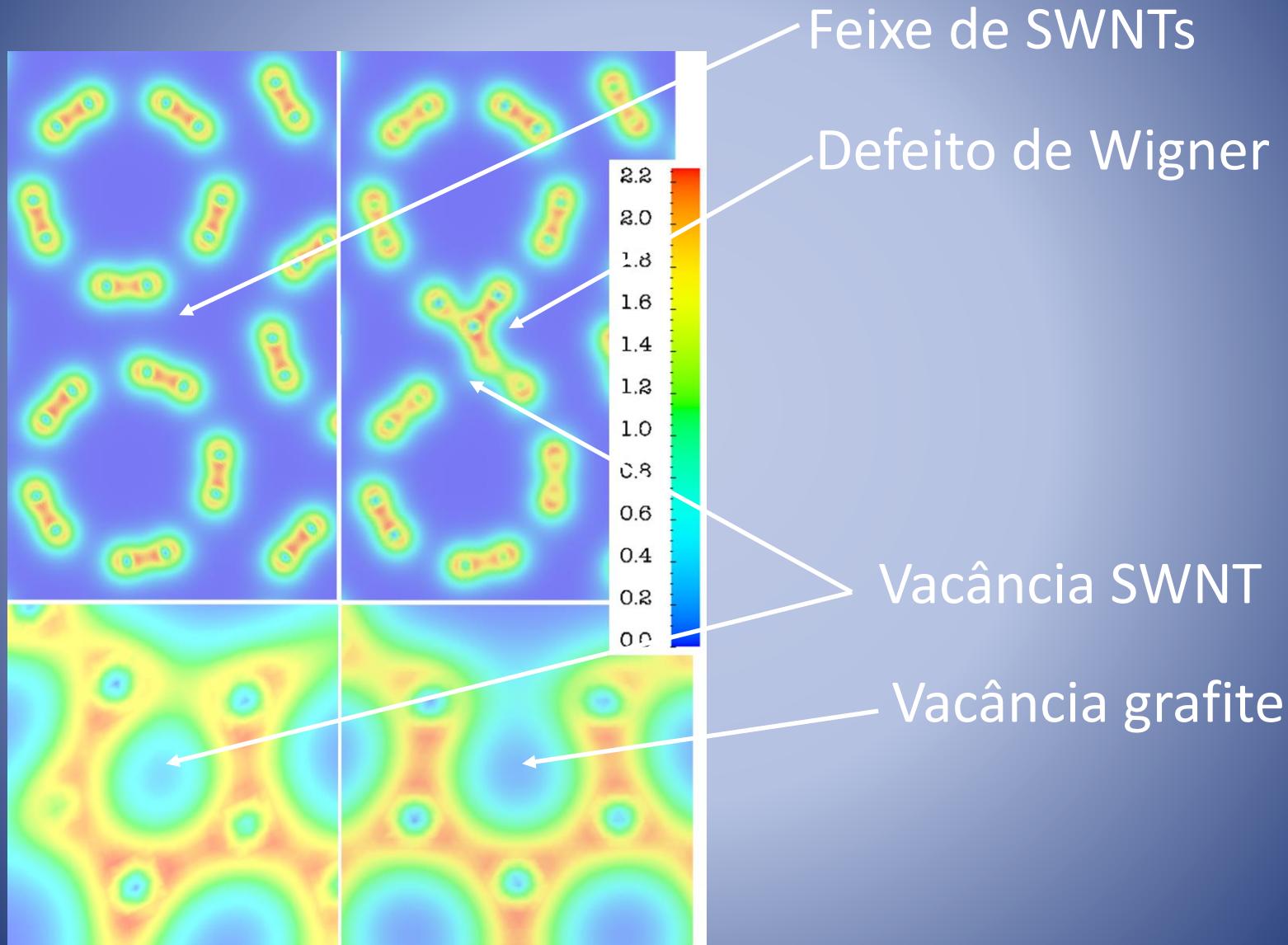


Wigner

interstício  
vacância

da Silva, Fazzio, and Antonelli, Nano Letters 5, 1045 (2005)

# Densidade de Carga do Defeito de Wigner

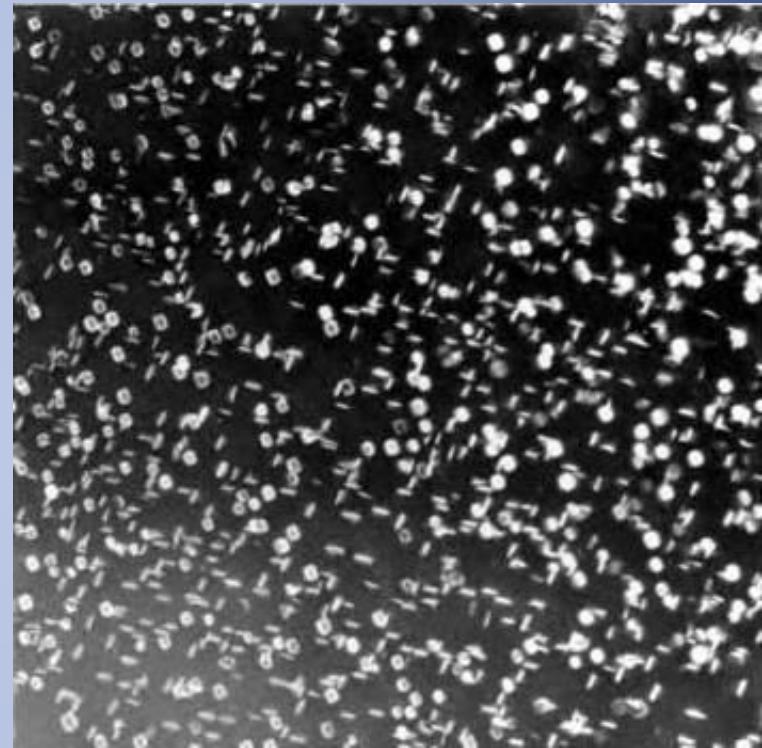


# Platelets em Diamante



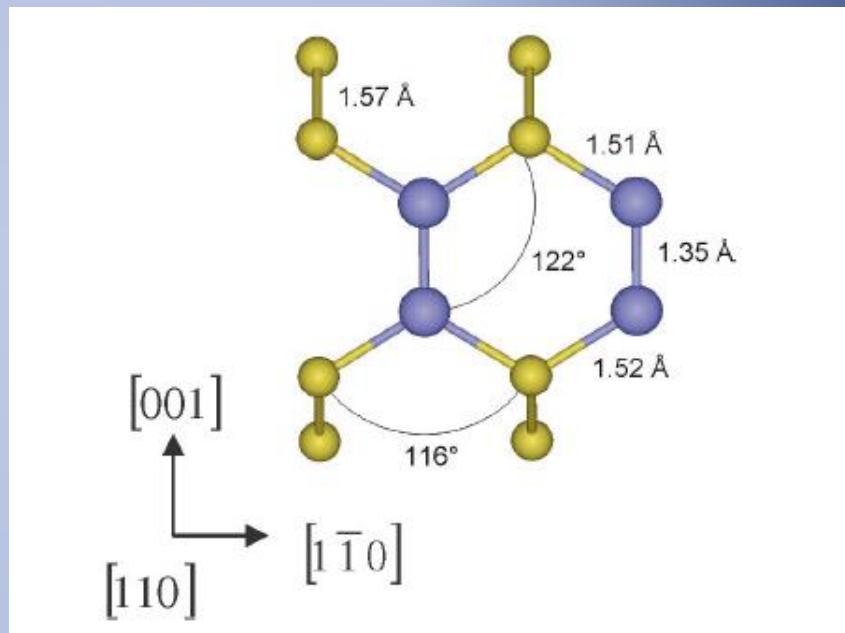
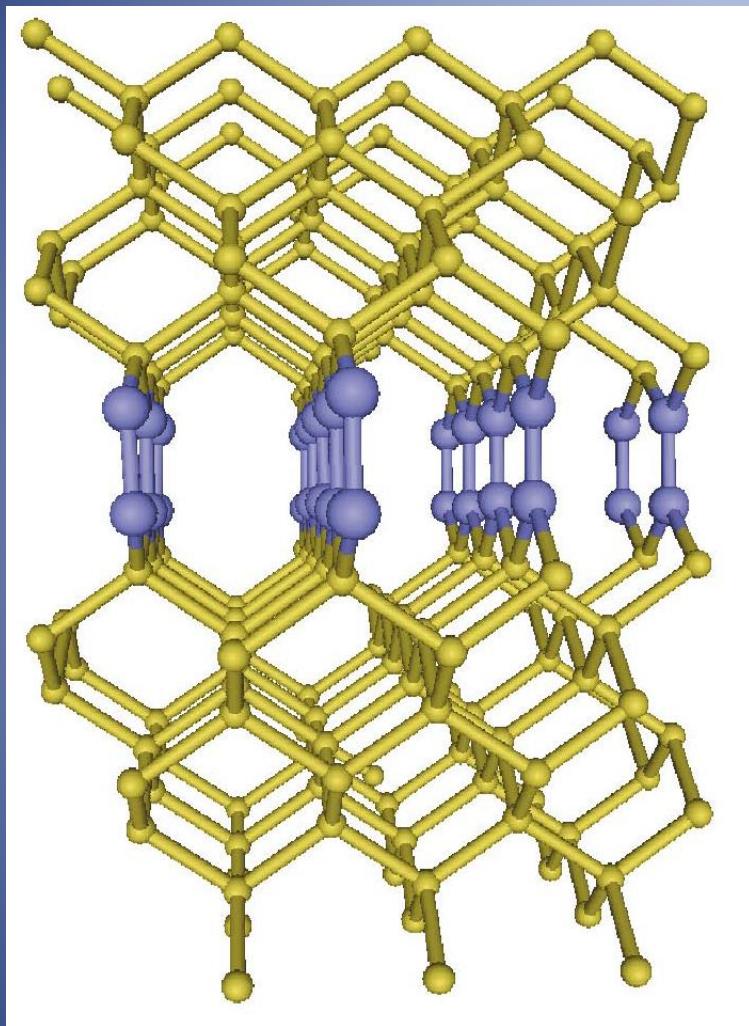
Sir C. V. Raman

Platelets são defeitos extensos em diamante no plano {111}, descobertos em 1940 por C. V. Raman e colaboradores



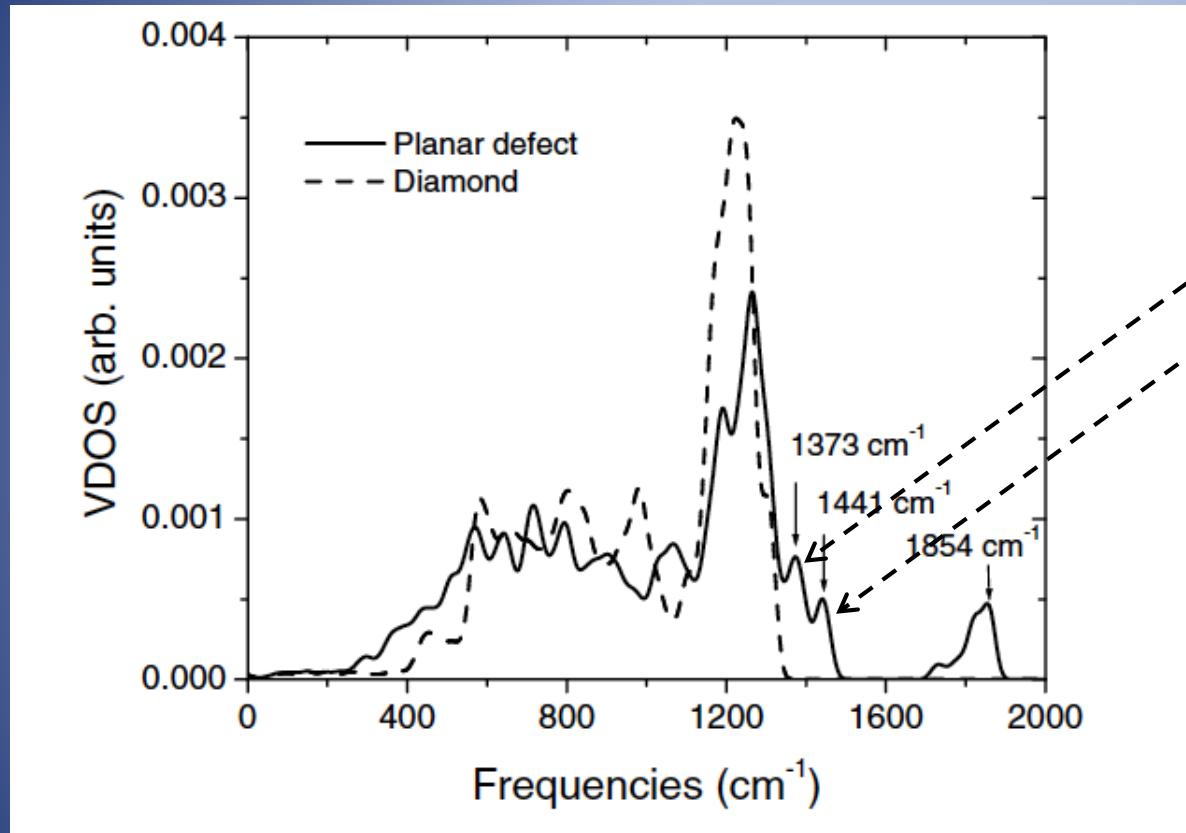
Electron micrograph of platelets in diamond viewed normal to the cubic axis. Image width 1.5  $\mu\text{m}$

# Platelets em Diamante



Miranda, Antonelli, and Nunes, Phys. Rev. Lett. (2004)

# Espectro de Fônons

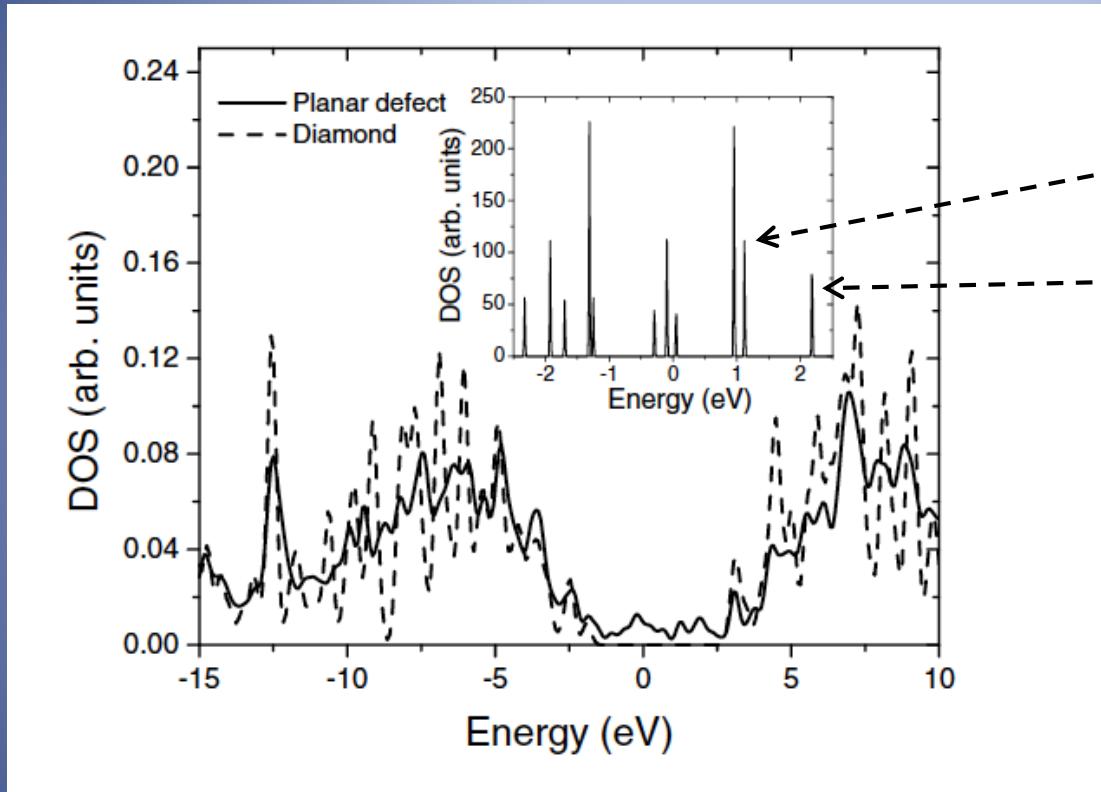


Resultados Experimentais

1º Pico = 1372  $\text{cm}^{-1}$

2º Pico = 1426  $\text{cm}^{-1}$

# Estrutura Eletrônica



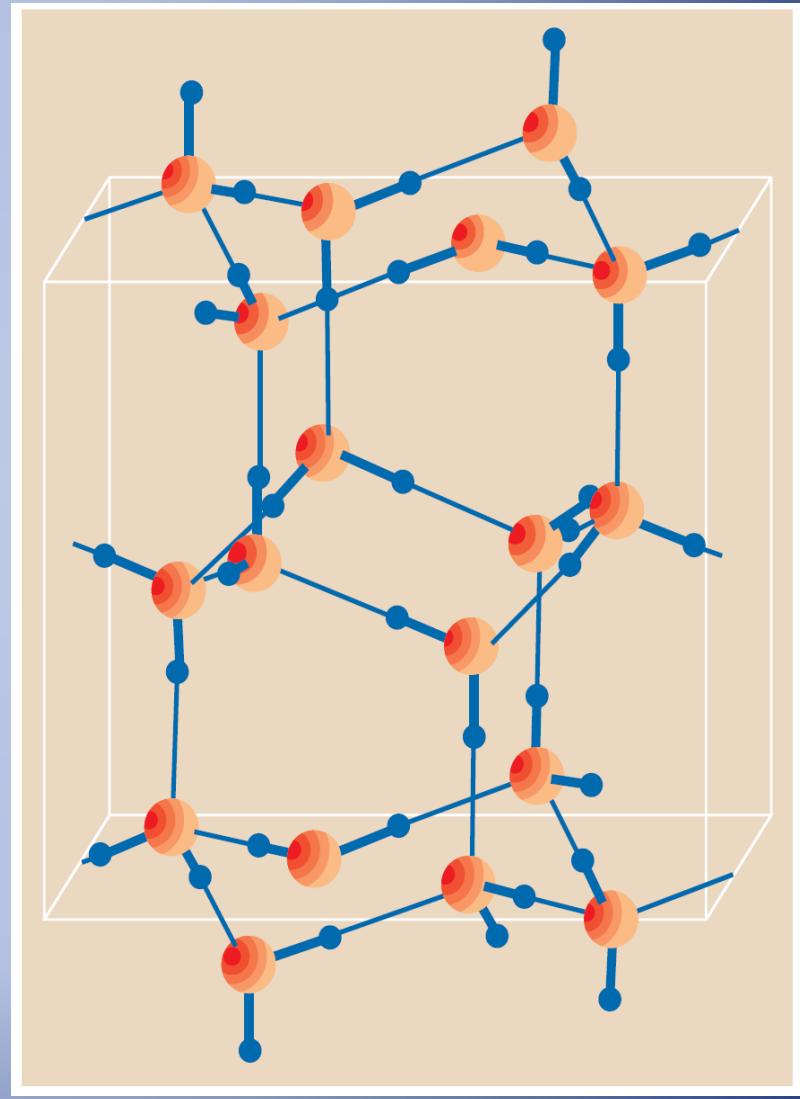
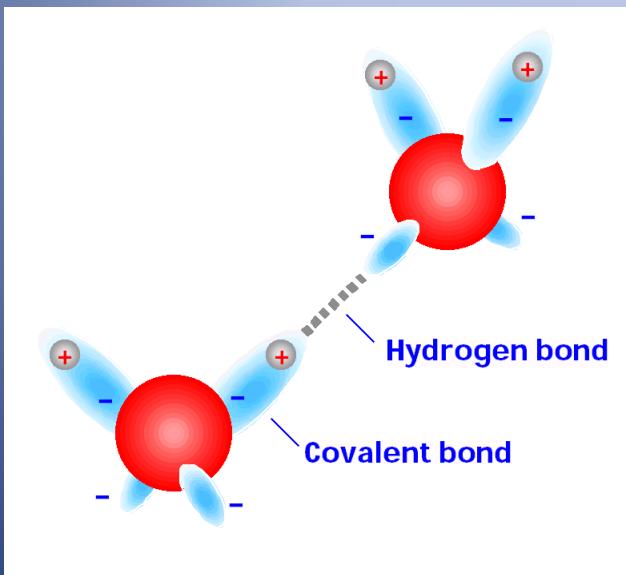
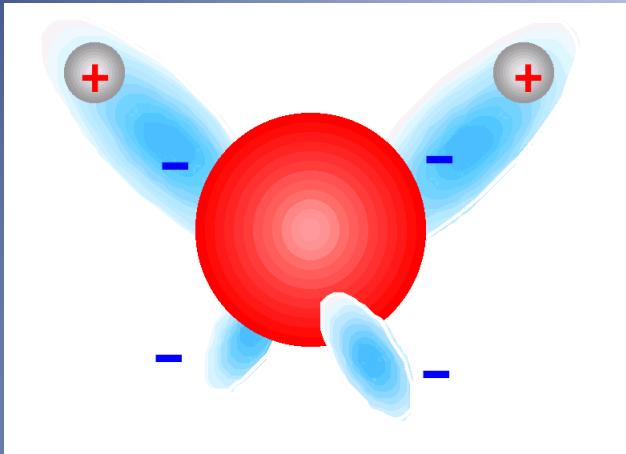
Bandas de Luminescência

# Aplicação da DFT: Transporte em Gelo



Transporte de prótons, propriedades elétricas e transporte molecular

# Gelo I<sub>h</sub>



# Regras do Gelo (1933)



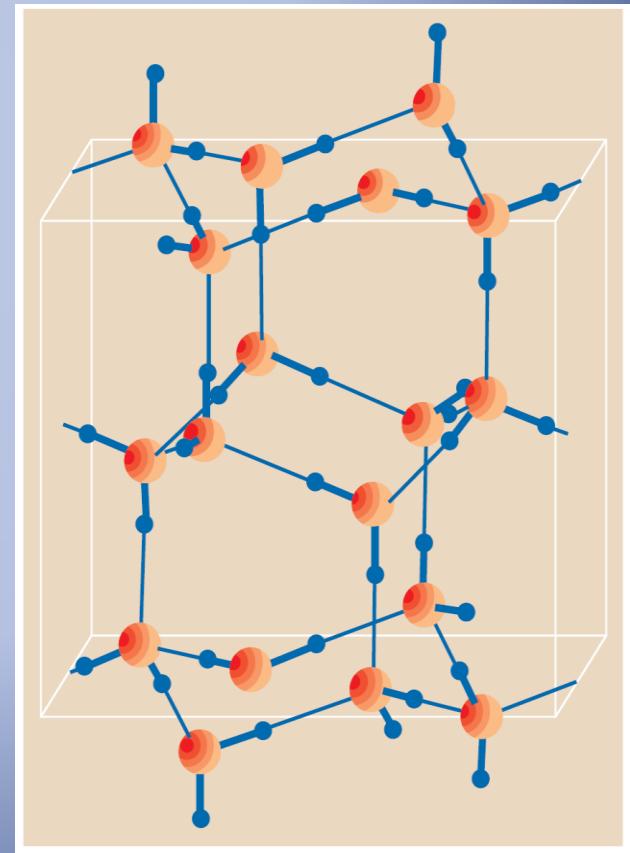
Bernal



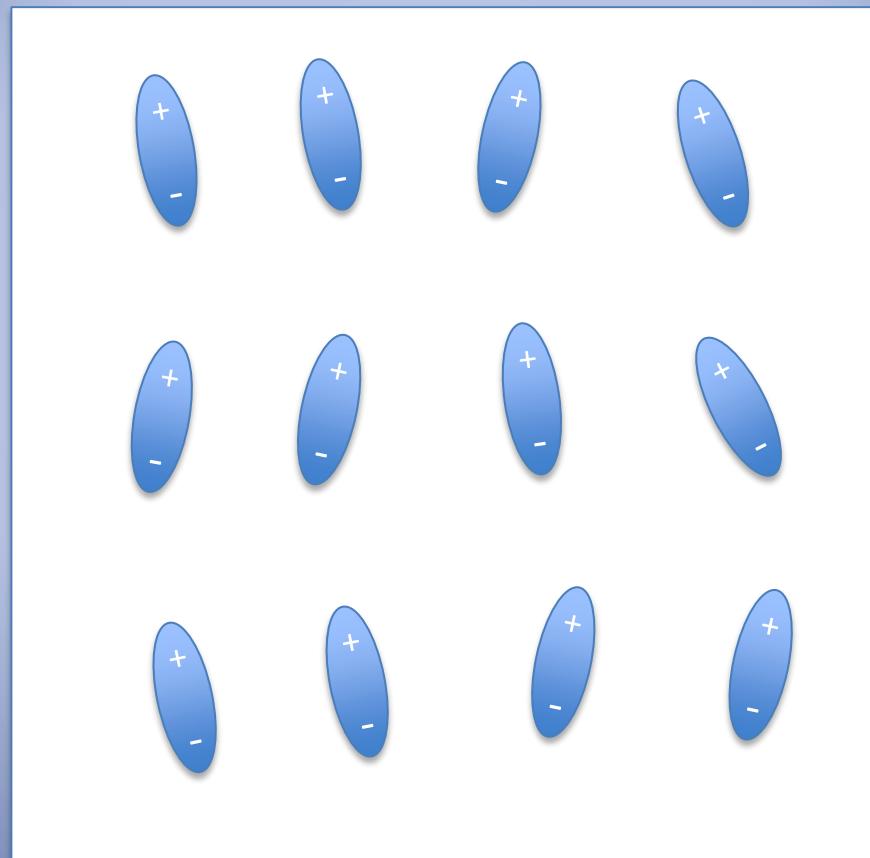
Fowler

1. Há apenas 2 átomos de hidrogênio adjacentes a um átomo de oxigênio
2. Há apenas um átomo de hidrogênio por ligação de hidrogênio

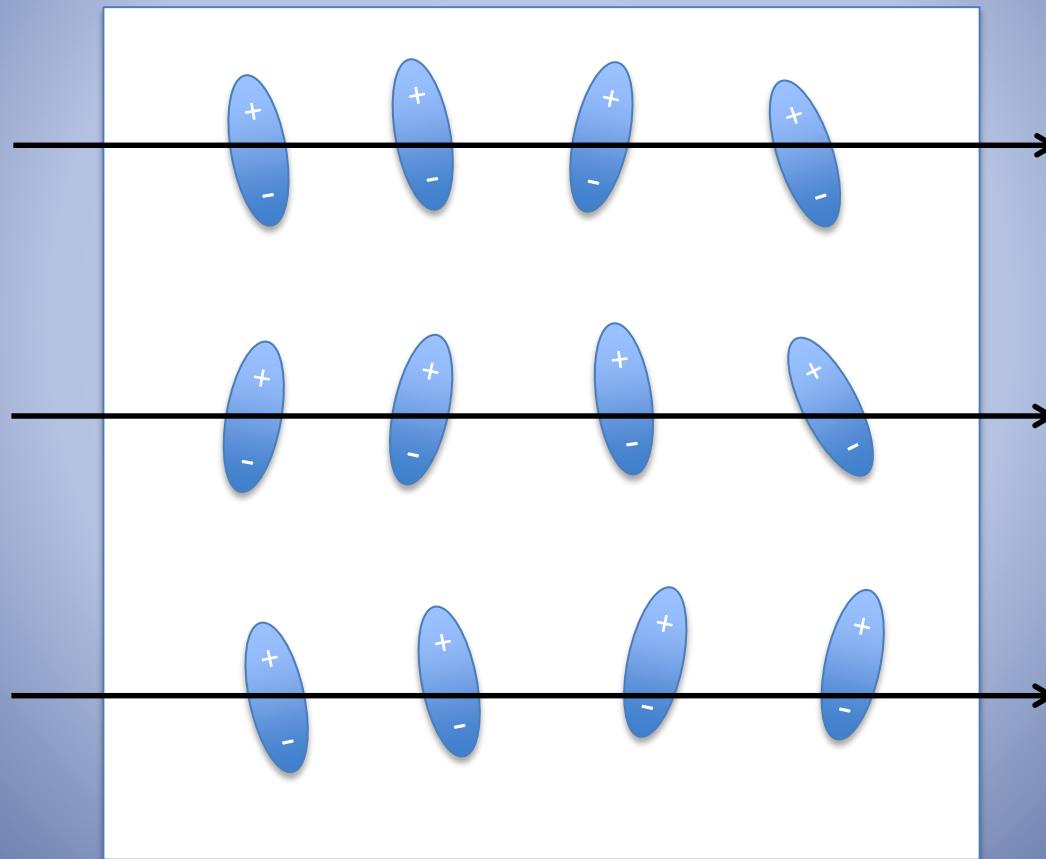
Gelo I<sub>h</sub>



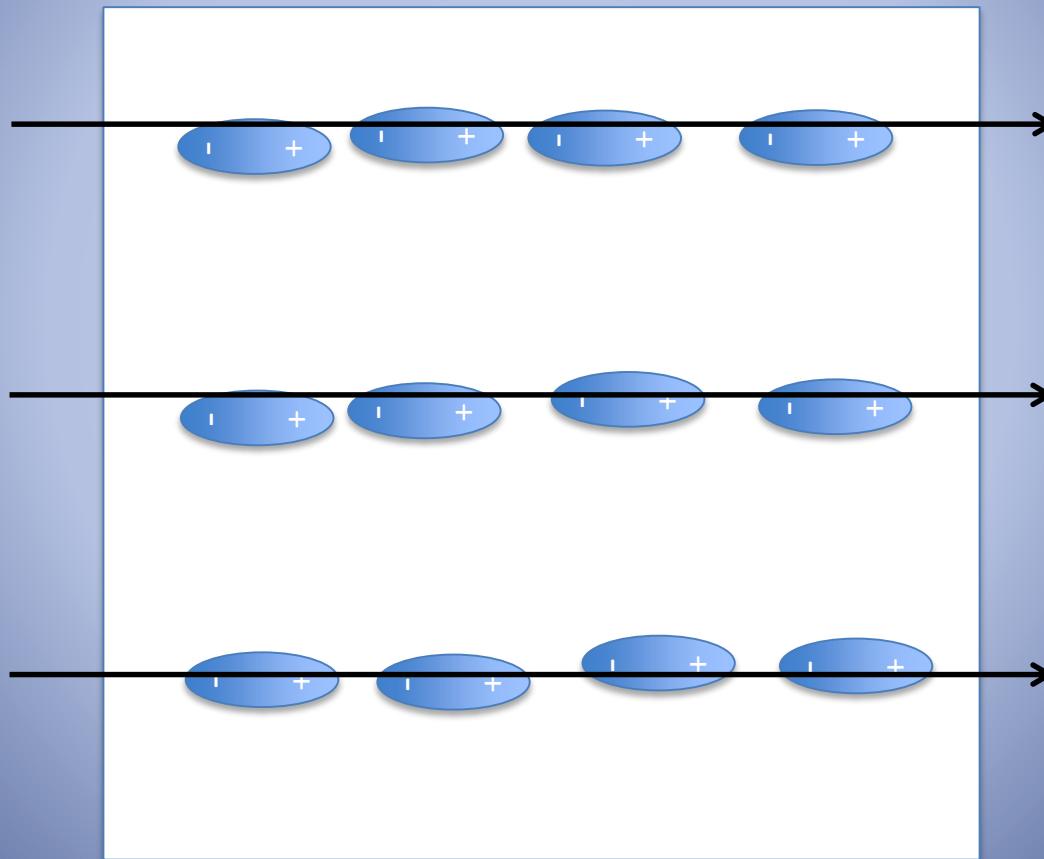
# Polarização



# Polarização



# Polarização



# Constantes Dielétricas

Material	Constante Dielétrica
Água (20º C)	80.3
Água (0º C)	87.7
Gelo Policristalino (-10º C)	~ 98

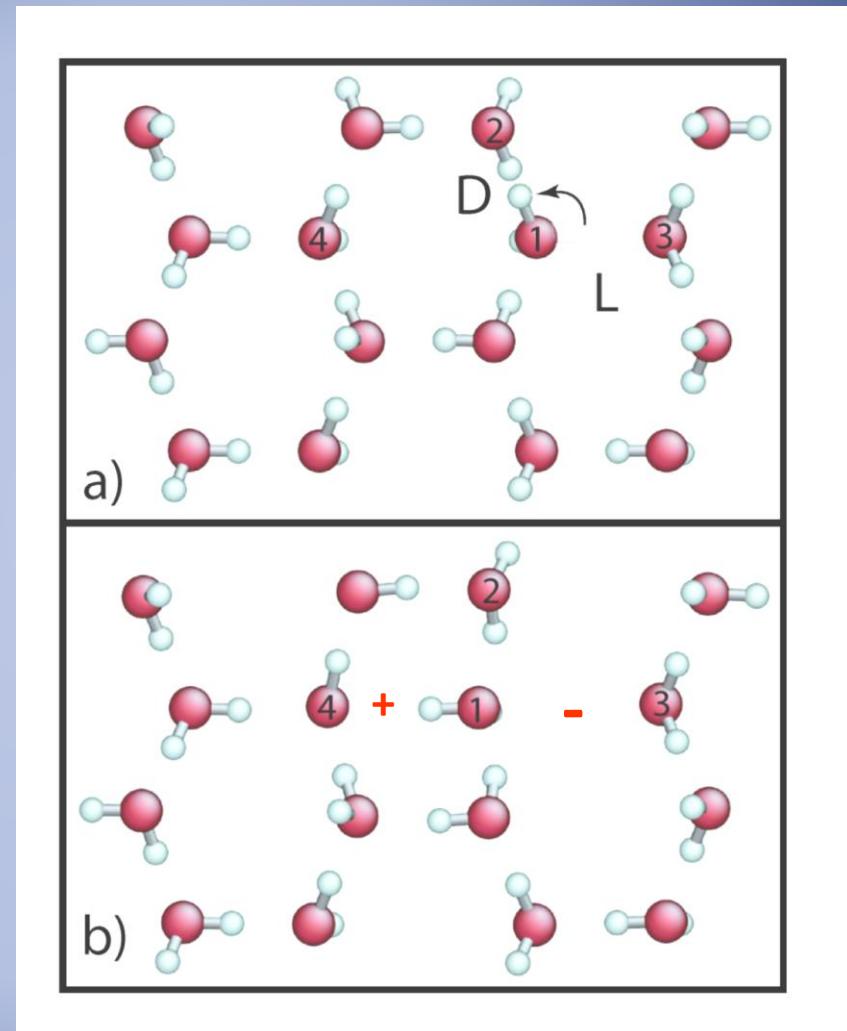
Por que a constante dielétrica do gelo é tão alta, se as moléculas não são livres para se mover por causa das regras do gelo?

# Defeitos Bjerrum: Estudo DFT



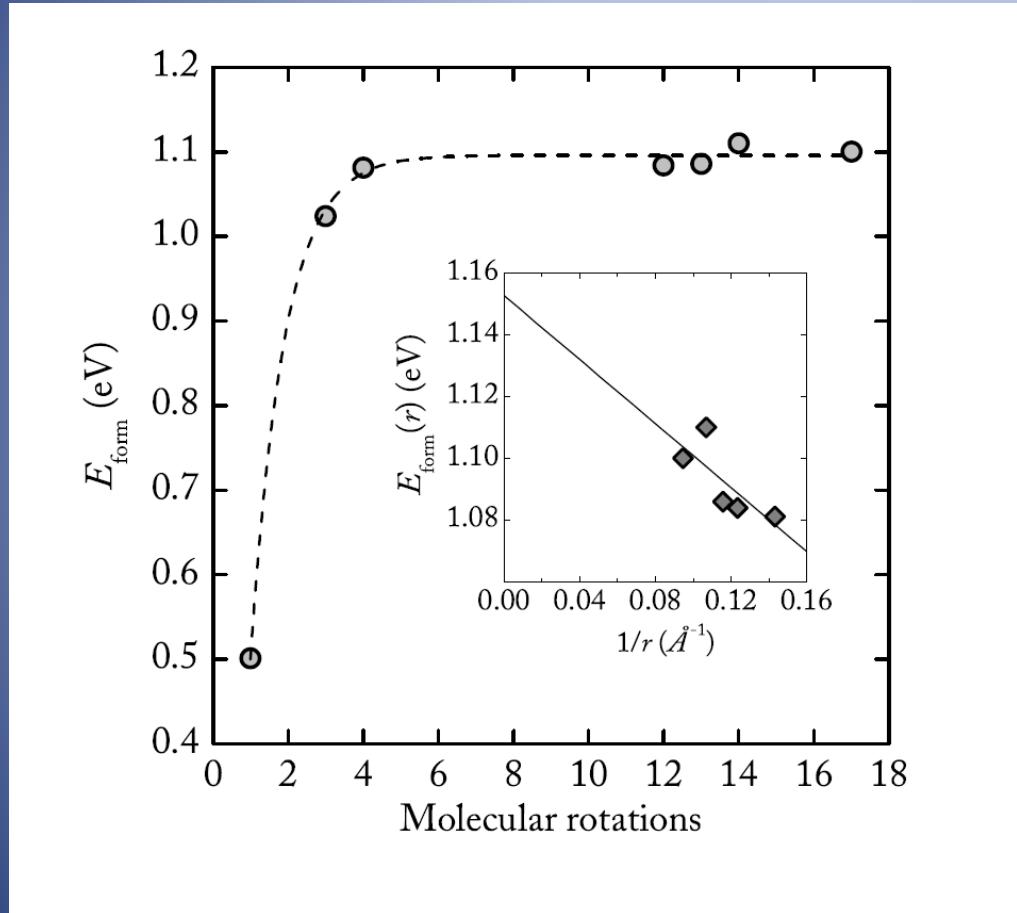
Bjerrum

Transporte de prótons e  
Propriedades elétricas (1952)



de Koning, Antonelli, da Silva, and Fazzio,  
Phys. Rev. Lett. 96, 075501 (2006)

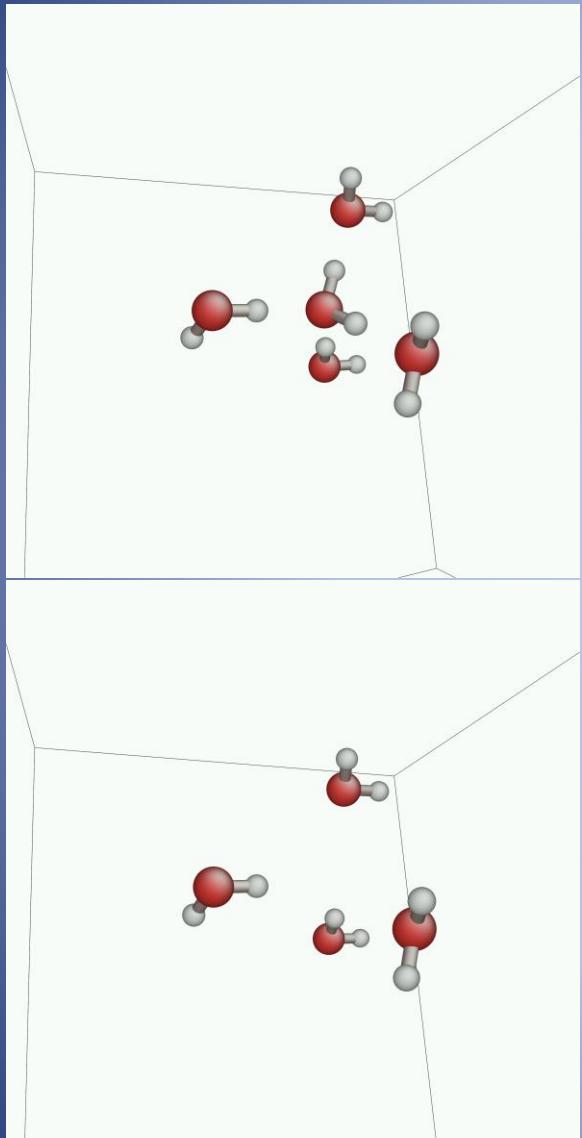
# Carga Efetiva dos Defeitos Bjerrum



$$q_{DL}^{\text{calc}} = (0.34 \pm 0.07) \epsilon$$

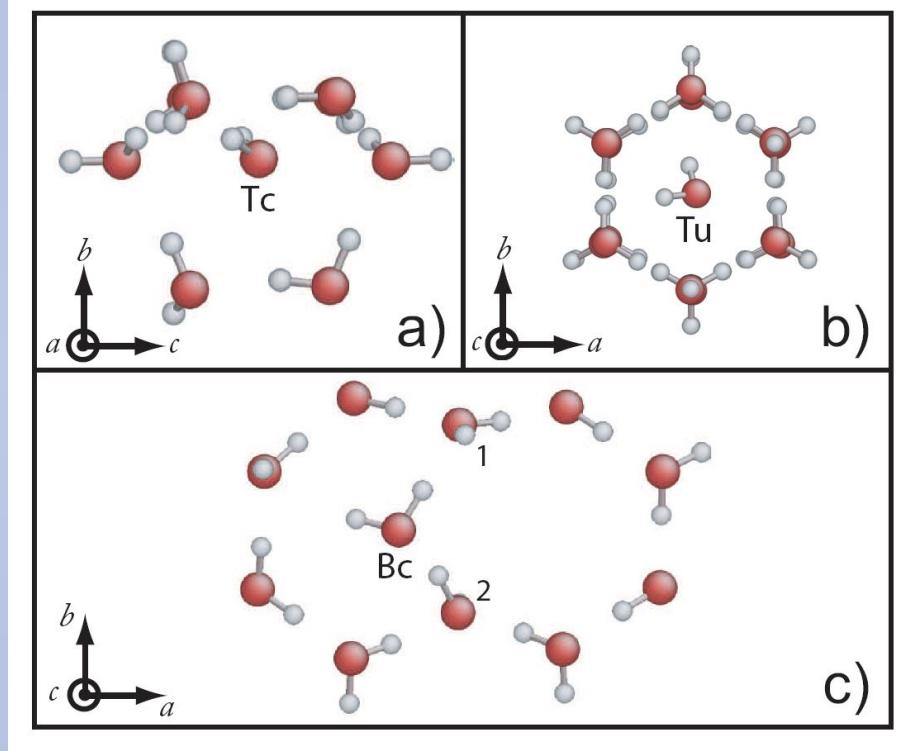
$$q_{DL}^{\text{expt}} = 0.38 \epsilon$$

# Defeitos Moleculares: Estudo DFT



vacância

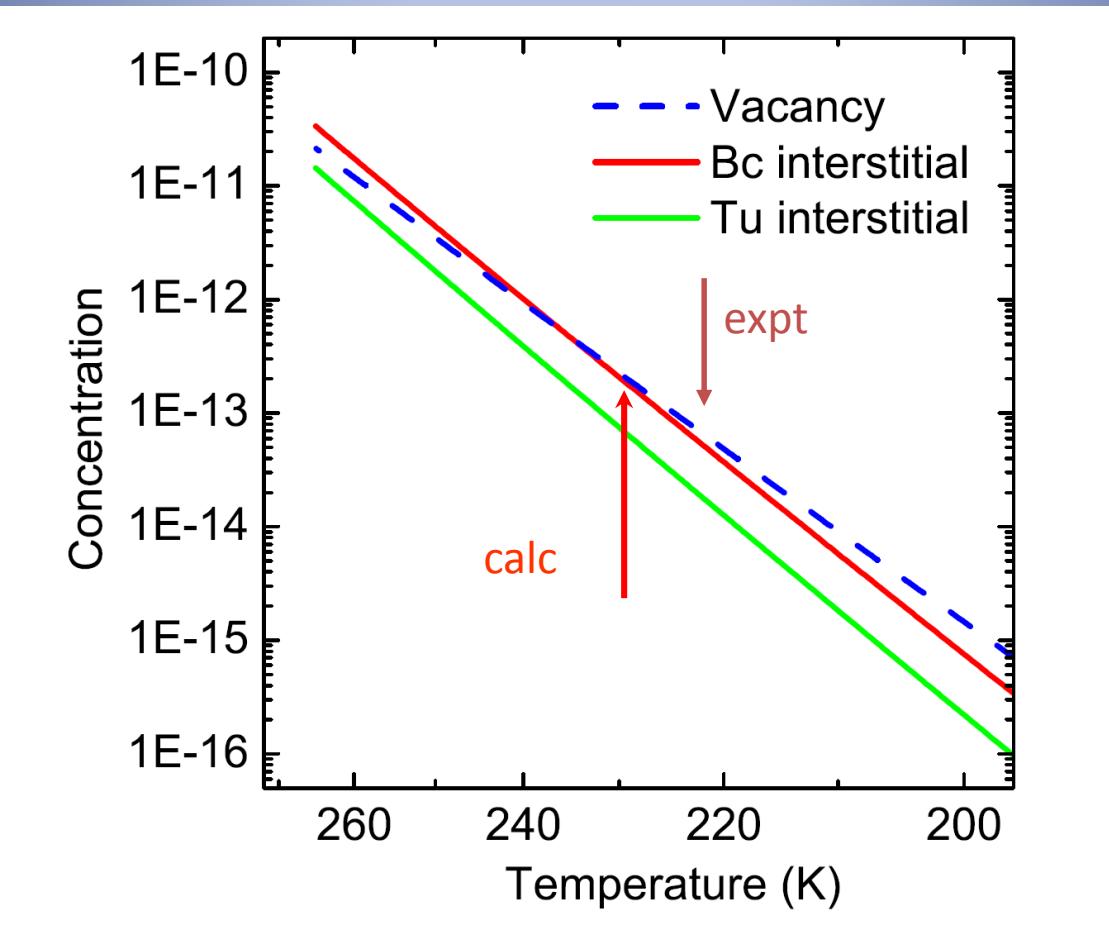
## Transporte Molecular



interstício

de Koning, Antonelli, da Silva, and Fazzio, Phys.  
Rev. Lett. 97, 155501 (2006)

# Concentração de Defeitos Moleculares



Interstícios são dominantes  $T > 230$  K, experimentalmente  $T > 223$  K

# Desafios da DFT

- Obtenção, de forma eficiente, da energia de estados excitados (TDDFT, GW, etc...)
- Descrever corretamente as chamadas interações de dispersão ou de van der Waals

# Colaboradores

- Maurice de Koning
- Caetano Rodrigues Miranda
- Ricardo Wagner Nunes
- Antônio José Roque da Silva
- Adalberto Fazzio

# Agradecimentos



Conselho Nacional de Desenvolvimento  
Científico e Tecnológico

**FAEPEX**

Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão

**Pró-reitoria de Pesquisa**

**PRP**