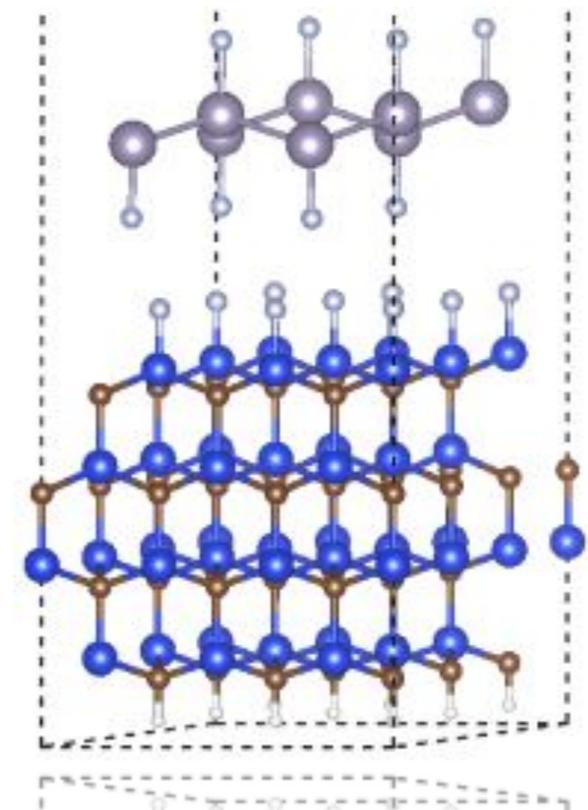
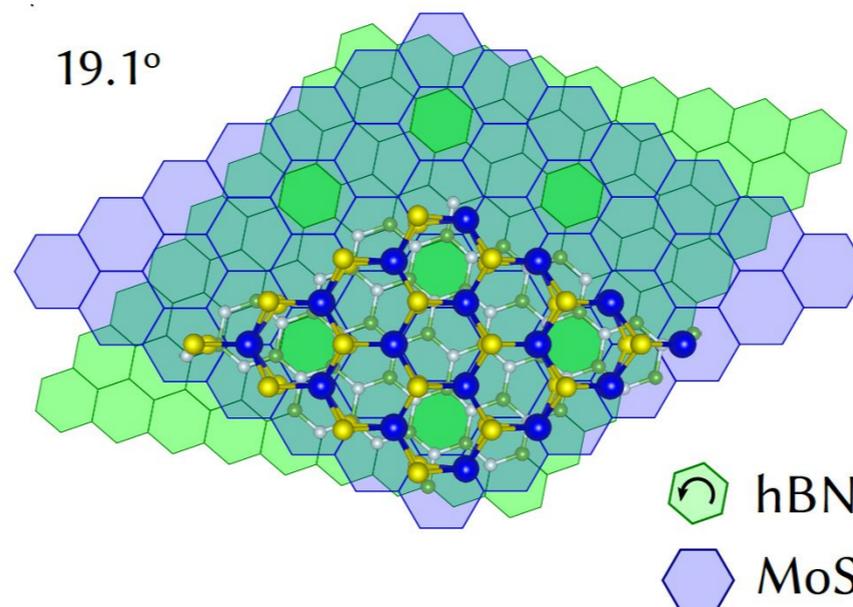
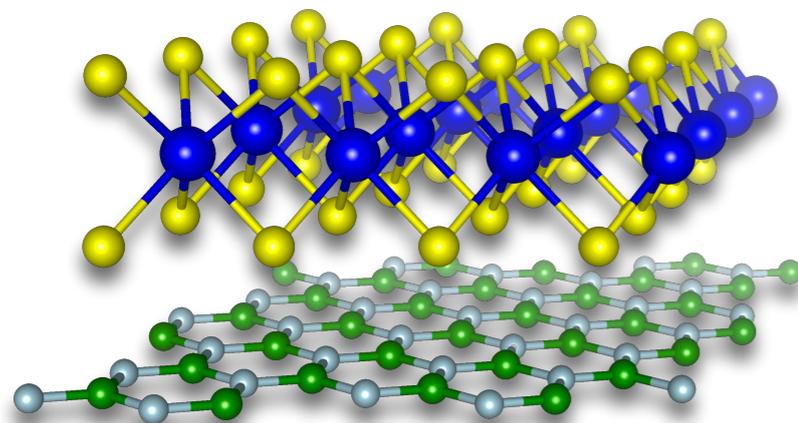


Simulações computacionais: um laboratório virtual de nanotecnologia

Prof. Dr. Ivan Guilhon

Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia (GMSN)

Instituto Tecnológico de Aeronáutica



Teorema de Janak

- Vamos discutir um sentido físico (ou matemático) para os autovalores de KS;
- O nosso principal problema no DFT é minimizar o valor do funcional

$$E[n] = U_0[n] + T_0[n] + E_{XC}[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r$$

obedecendo a condição de normalização de cada orbital

$$\int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$$

Teorema de Janak

- A minimização condicionada pode ser realizada através do formalismo de multiplicadores de Lagrange, chegando a equação de KS

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

os autovalores de energia surgem a partir dos multiplicadores de Lagrange.

- Permita agora que as ocupações de cada orbital possam assumir valores fracionário f_i . Dessa maneira, podemos escrever

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{ou} \quad \int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d^3r = f_i$$

Teorema de Janak

- Para prosseguir com a demonstração, usaremos um resultado obtido a partir da teoria de multiplicadores de Lagrange.
- Defina a função $f(x,y,z)$ a ser minimizada respeitando as condições de contorno $g(x,y,z)=\alpha$ e $h(x,y,z)=\beta$. O que nos leva à função

$$L(x, y, z) = f(x, y, z) - \lambda [g(x, y, z) - \alpha] - \theta [h(x, y, z) - \beta]$$

- A mudança do valor minimizado da função f com respeito a uma variação da condição de contorno é dada por

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \lambda \qquad \frac{\partial f}{\partial \beta} = \theta$$

Teorema de Janak

- Essa propriedade dos multiplicadores de Lagrange ainda vale para minimização de funcionais.
- Dessa maneira os autovalores de energia podem ser identificados por

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \epsilon_i$$

- As auto energias do sistema podem ser identificadas como a variação da energia do sistema com a variação do parâmetro de ocupação f_i .

Teorema de Janak

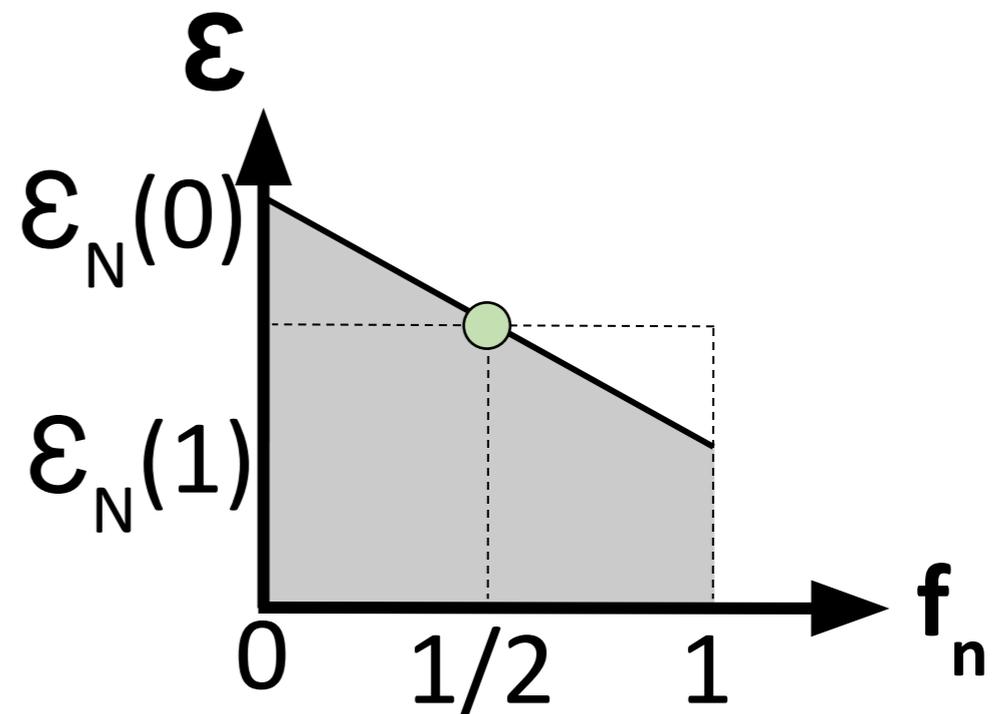
- Uma aplicação imediata do teorema de Janak é para calcular a energia de ionização

$$I(N) = E(N - 1) - E(N) = - \int_0^1 \frac{\partial E}{\partial f_N} df_N$$

$$I(N) = - \int_0^1 \epsilon_N df_N$$

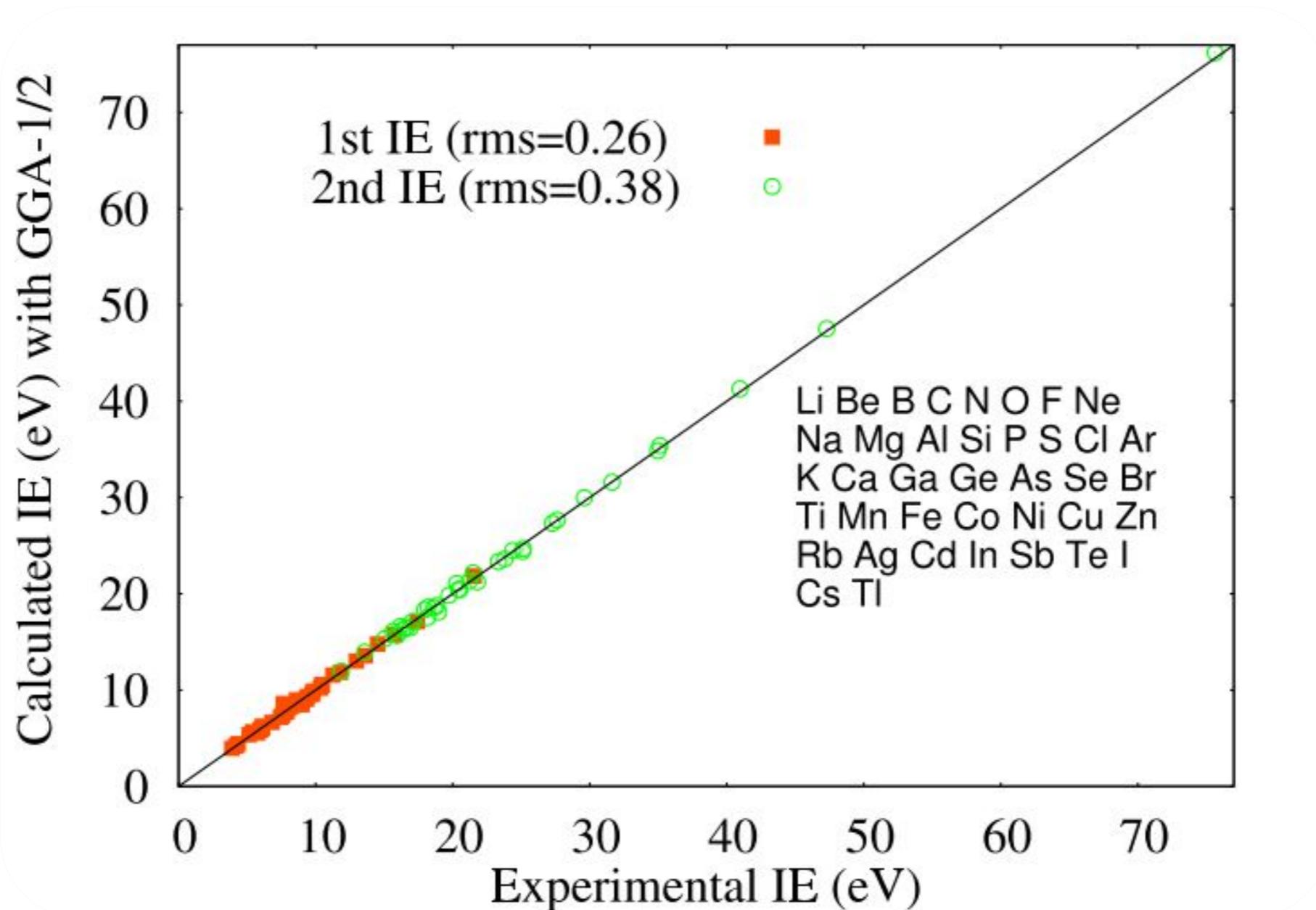
- Se o autovalor varia linearmente com a ocupação, podemos escrever

$$I(N) = -\epsilon_N(1/2)$$



Teorema de Janak

Results for calculation of Ionization Energies (IE)



Programa atômico

- Para calcular os autovalores de sistemas atômicos por DFT, usaremos o programa ATOM , escrito por Sverre Froyen (1982) e mantido por José Luis Martins (1990+).
- Estaremos interessados no cálculo de (i) energias totais dos sistemas e em (ii) seus autovalores DFT.
- O programa também gera arquivos de pseudopotenciais.



Teorema de Janak

Atividades Prática:

- Cálculo de energias de ionização
 - Técnicas de semiocupação



Programa atômico

- O programa atômico* realiza o cálculo DFT all-electron para sistemas atômicos e fornece pseudopotenciais ab-initio correspondentes a diferentes funcionais XC.

*escrito por S. Froyen, com contribuições de Trouillier e Martins.

- Primeiros passos:
 - Baixe o programa atômico em <http://www.gmsn.ita.br/?q=node/13>
 - Descompactar arquivo
 - Verificar arquivo README e manual do programa atômico (atom.pdf)



Programa atômico

- Compilando o programa:
 - Descompacte o arquivo atm_cGuima3.f.zip
 - Compile o arquivo em FORTRAN:
>>gfortran atm_cGuima3.f -o atm_execute
(Necessário instalar o gfortran)
 - Arquivo executável atm_execute gerado.
>> ./atm_execute



Usando o programa atômico

- Arquivo de entrada INP:

```
# Átomo simulado
# N
ae N
n=N c=ca ca= LDA, pb=PBE
0.0 0.0 0.0 0.0
0.0 0.0
1 2 # norbs_core, norbs_valence
2 0 2.00 0.00 # 2s2
2 1 3.00 0.00 # 2p3
100 maxit
```

Aviso:

O FORTRAN é sensível à adição de espaços.
Não adicione ou retire espaços do arquivo modelo.



Usando o programa atômico

- Arquivo de saída: OUT

ATM Version 3.2.2 (Jan 27, 2006, 16:25 CUT)

#

O

ATM 3.2.2 ^@^@^@^@^@^@^@^@^@

(cabeçalho)

N all electron calculation

correlation = ca nonspin-polarized

(resumo do cálculo realizado)

nuclear charge = 7.0

number of core orbitals = 1

number of valence orbitals = 2

electronic charge = 7.0

ionic charge = 0.0



Usando o programa atômico

- Arquivo de saída: OUT

O output data for orbitals **(informações sobre autovalores)**

```
-----  
nl  s  occ  eigenvalue  kinetic energy  pot energy  
1s  0.0  2.0  -28.02405860  43.49026156  -92.28811248  
2s  0.0  2.0  -1.35223895  4.72576386  -15.36854475 &v  
2p  0.0  3.0  -0.53262229  3.67454481  -13.16757601 &v
```

total energies **(informações sobre energias totais)**

```
-----  
sum of eigenvalues      =  -60.35046199  
kinetic energy from ek  =  107.45568526  
el-ion interaction energy = -254.81604249  
el-el interaction energy =  51.58959736  
vxc correction          = -16.16929713  
virial correction        =  0.58909212  
exchange + corr energy  = -12.27424588  
kinetic energy from ev  =  107.45568293  
potential energy        = -215.50069102  
-----  
total energy            =  -108.04500809
```

Obs:
1 Ry = 13,6 eV



Cálculo de energia de ionização do Nitrogênio

- Novo INP:

(agora com polarização de spin)

```
#
# N
ae N
n=N c=cas
0.0 0.0 0.0 0.0
0.0 0.0
1 2
2 0 1.00 1.00
2 1 3.00 0.00
100 maxit
```

- Novo OUT:

nl	s	occ	eigenvalue	kinetic energy	pot energy
1s	-0.5	1.0	-27.99252049	43.36881312	-92.15670736
1s	0.5	1.0	-27.86596083	43.63229620	-92.44155976
2s	-0.5	1.0	-1.43729735	4.84605755	-15.55178088 &v
2s	0.5	1.0	-1.13020575	4.37114572	-14.80898928 &v
2p	-0.5	3.0	-0.61368136	3.83046409	-13.48291544 &v
2p	0.5	0.0	-0.32817067	3.15640757	-12.0798999
total energy			=	-108.25762932	

- Vamos usar uma abordagem direta de remoção de 1 elétron

Cálculo de energia de ionização do Nitrogênio

- Novo INP:

```
#
# N
ae N
n=N c=cas
0.0 0.0 0.0 0.0
0.0 0.0
1 2
2 0 1.00 1.00
2 1 2.00 0.00
100 maxit
```

- Novo OUT:

nl	s	occ	eigenvalue	kinetic energy	pot energy
1s	-0.5	1.0	-29.27685099	43.40347401	-92.19477896
1s	0.5	1.0	-29.17126699	43.62350603	-92.43252441
2s	-0.5	1.0	-2.45795391	5.40798021	-16.40761809 &v
2s	0.5	1.0	-2.20801909	5.04588390	-15.88394822 &v
2p	-0.5	2.0	-1.62131802	4.58603995	-14.87820522 &v
2p	0.5	0.0	-1.36945136	4.20656177	-14.20170140
total energy			=	-107.15944825	

- $I = E(N-1) - E(N) = 1,098 \text{ Ry} = 14.93 \text{ eV}$ **(Exp=14.53 eV)**



Cálculo de energia de ionização do Nitrogênio

- Técnica de semi-ocupação:

INP

N

ae N

n=N **c=cas**

0.0 0.0 0.0 0.0

0.0 0.0

1 2

2 0 1.00 1.00

2 1 2.50 0.00

100 maxit

OUT

nl	s	occ	eigenvalue	kinetic energy	pot energy
1s	-0.5	1.0	-28.58713031	43.38065705	-92.16976900
1s	0.5	1.0	-28.46916883	43.62627719	-92.43525152
2s	-0.5	1.0	-1.92187105	5.10520517	-15.95464637 &v
2s	0.5	1.0	-1.63934804	4.68380938	-15.32107309 &v
2p	-0.5	2.5	-1.08855791	4.20405944	-14.19699313 &v
2p	0.5	0.0	-0.81332164	3.70578164	-13.24602156

- $I = \epsilon_N(1/2) = 1,088 \text{ Ry} = 14.80 \text{ eV}$ **(Exp=14.53 eV)**



Cálculo de energia de ionização do Nitrogênio

- Comparação com o resultado do VASP:

INCAR

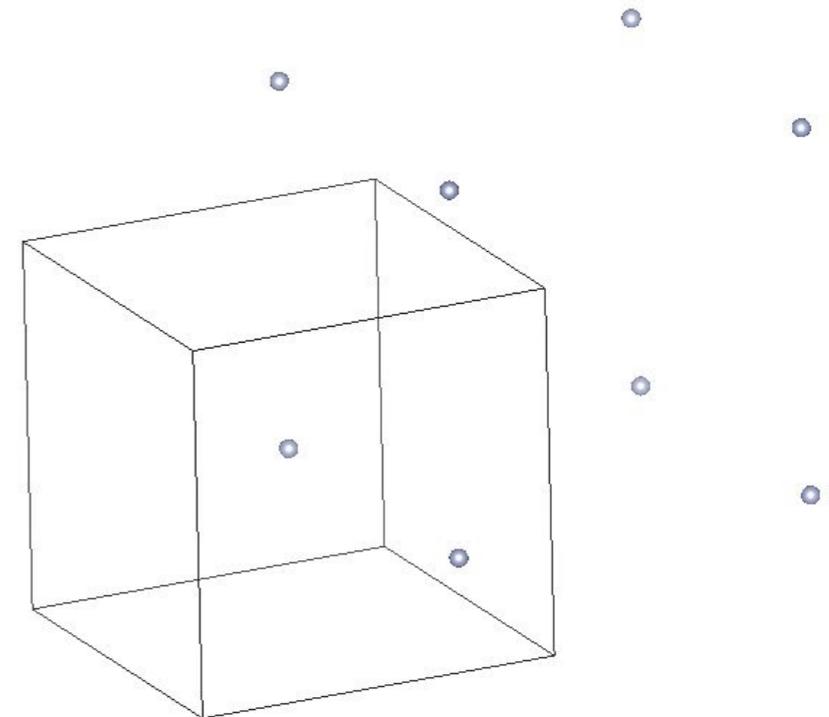
```
ISPIN=2  
ALGO=Fast  
NBANDS=8
```

KPOINTS

```
Automatic  
0  
Gamma  
1 1 1  
0. 0. 0.
```

POSCAR

```
N atom  
12  
1 0 0  
0 1 0  
0 0 1  
N  
1  
Direct  
0.5 0.5 0.5
```



Cálculo de energia de ionização do Nitrogênio

- Output do VASP:

OUTCAR

spin component 1

k-point	1 :	0.0	0.0	0.0
band No.	band energies	occ		
1	-19.8443	1.00000		
2	-8.2455	1.00000		
3	-8.2455	1.00000		
4	-8.2455	1.00000		
5	-0.3603	0.00000		
6	0.7849	0.00000		
7	0.7853	0.00000		
8	1.7803	0.00000		

spin component 2

k-point	1 :	0.0	0.0	0.0
band No.	band energies	occ		
1	-15.2737	1.00000		
2	-4.0913	-0.00000		
3	-4.0913	-0.00000		
4	-4.0913	-0.00000		
5	-0.0459	0.00000		
6	0.8903	0.00000		
7	1.0299	0.00000		
8	1.0296	0.00000		

=0.61 Ry (ver slide 38)

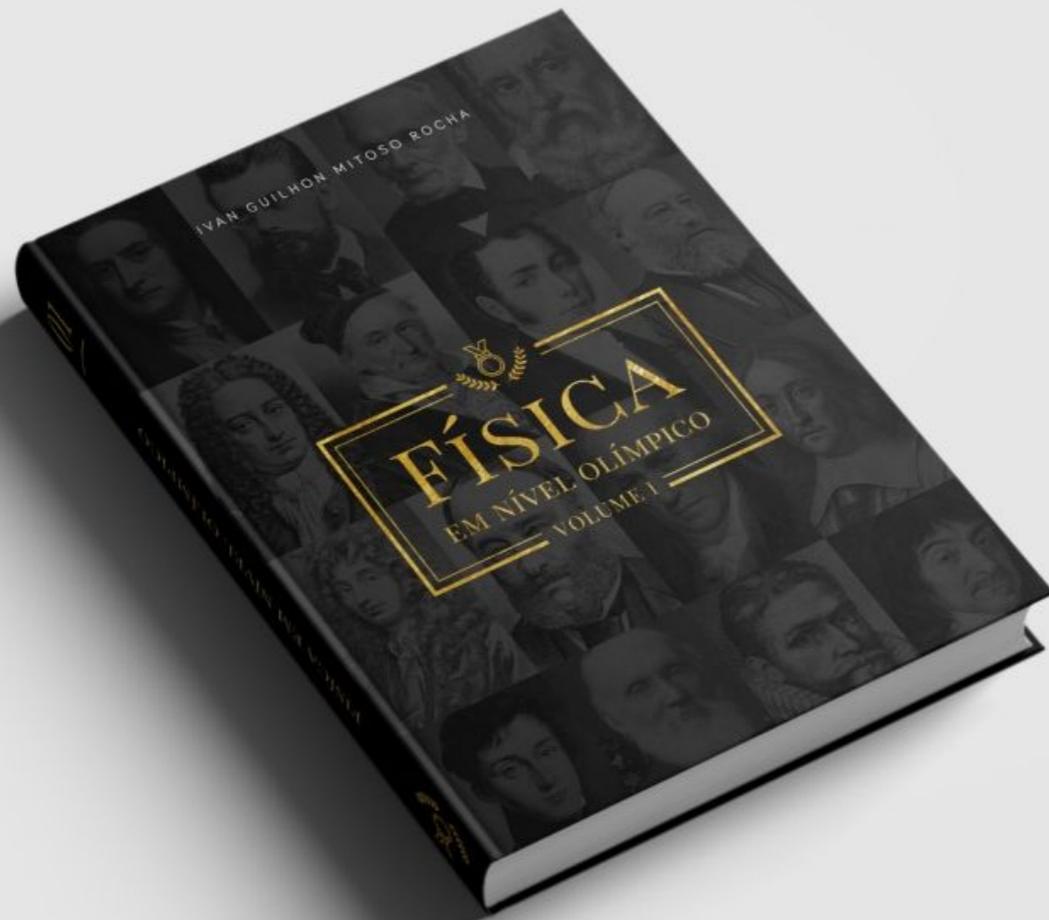


Cálculo de energia de ionização do Nitrogênio

- O método pode ser aplicado para segundas energias de ionização.
- Data page de energias de ionização:
[https://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_(data_page))
- Experimente instalar o programa no seu computador e testar outros elementos:
 - H, He, Li, Be, B, C...



Momento *merchandising*: Física em nível olímpico



FÍSICA EM NÍVEL OLÍMPICO

Desafios de alto nível acompanhados de dicas e soluções. Ideal para treinamento IME/ITA e para olimpíadas.

Disponível em:

www.ivanguilhon.com.br

www.facebook.com/nivel.olimpico

Ps: Tenho alguns exemplares comigo.

Preço: R\$ ~~70,00~~ 50,00



Obrigado!

Arquivos do curso disponíveis em:

<https://gg.gg/efita2019>

Contato:



gmsn@ita.br



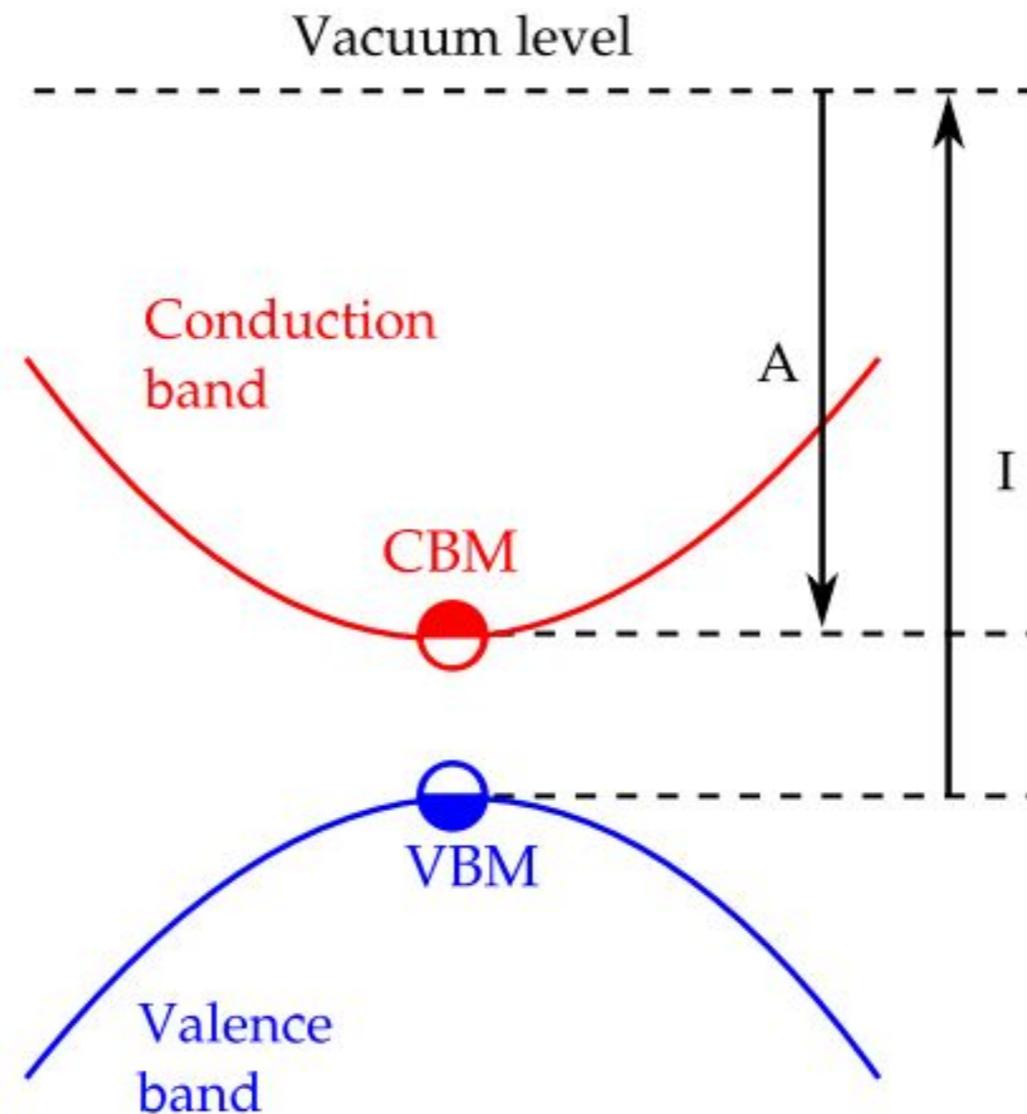
@gmsn.ita

@nivel.olimpico



Teorema de Janak

- Cálculo de energia de ionização/ afinidade eletrônica:



Teorema de Janak

- Analogamente, para a afinidade eletrônica A ,

$$A(N) = -\epsilon_{N+1}(1/2)$$

- Portanto, o gap de partícula de um material, pode ser escrito por

$$E_g(N) = \epsilon_{N+1}(1/2) - \epsilon_N(1/2)$$