

Simulação Computacional de Líquidos

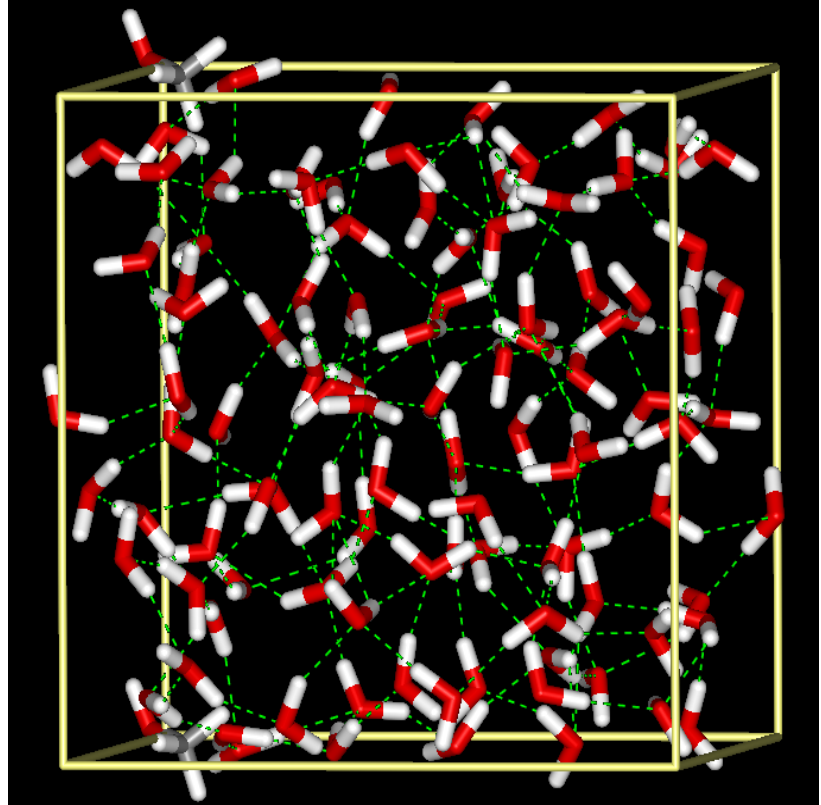
Profa. Kaline Coutinho

kaline@if.usp.br

Instituto de Física da USP

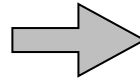
Aula 1: Introdução dos métodos aplicados ao estudo de materiais.

- Necessidade de modelos teóricos; e
- Mecânica Quântica para gases e sólidos.



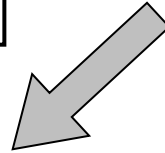
Estudo de materiais na Física:

A matéria é composta por átomos e moléculas



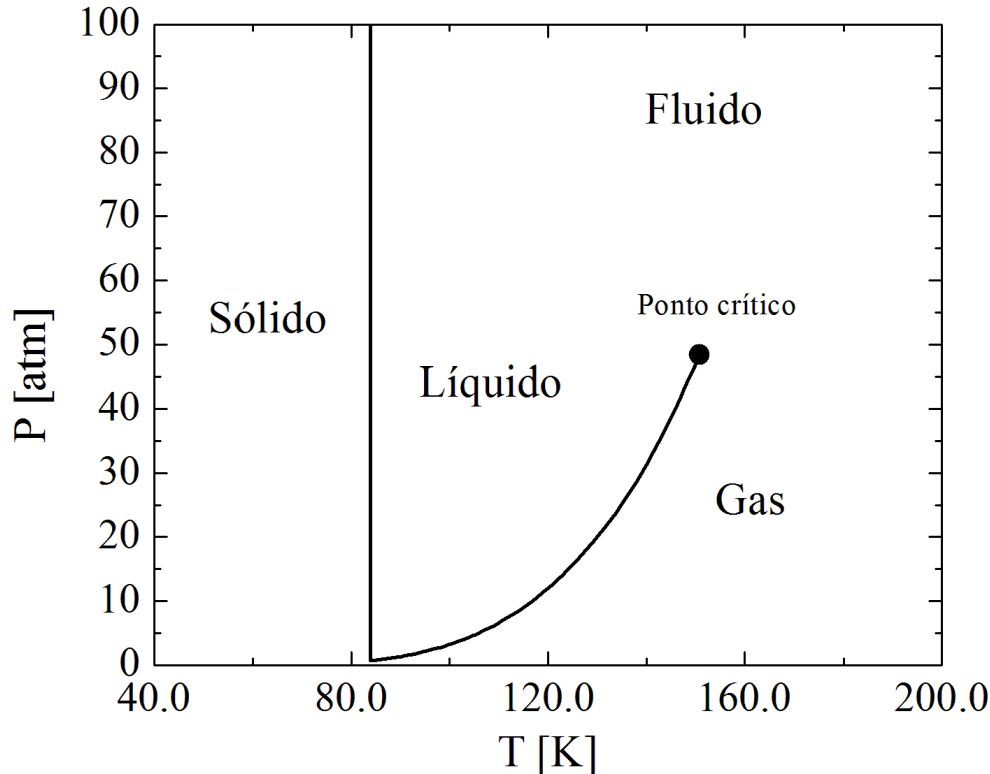
O estudo teórico não permite tratar quantidades macroscópicas da matéria.

$$1 \text{ mol} = 6,02 \times 10^{23}$$



Geralmente, fazemos simplificações e desenvolvemos modelos

Primeira abordagem: Diagrama de fase

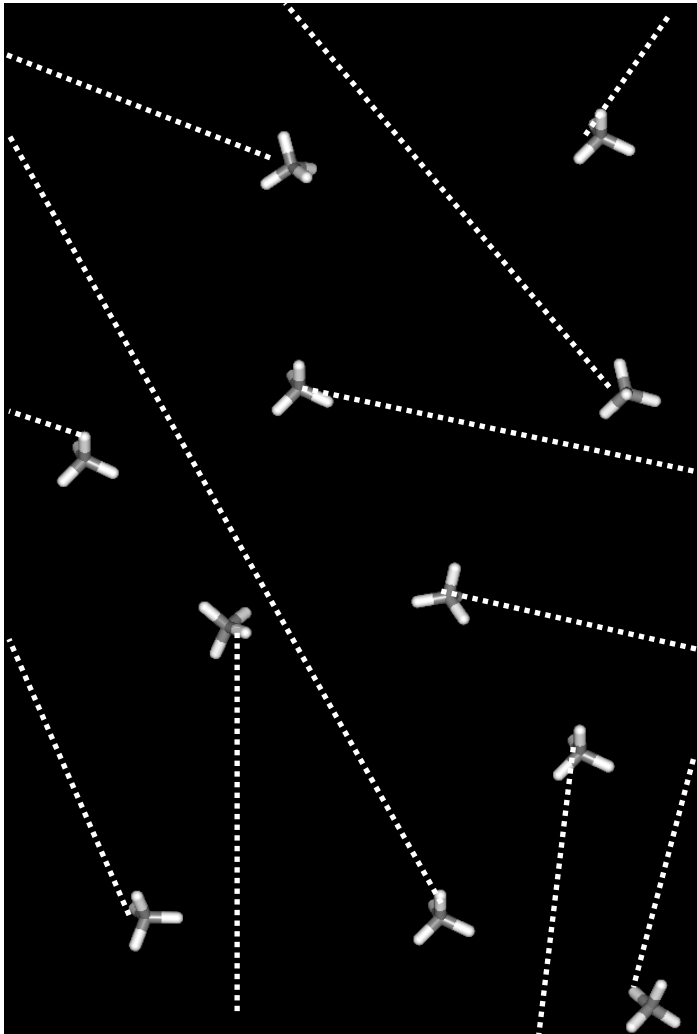
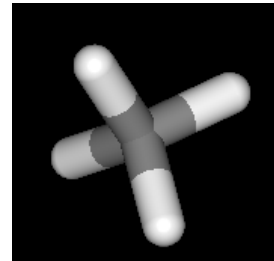


- Nas CNTP: sólidos e gases.
- Sempre há transição sólido \leftrightarrow fluido
- Sólido = compacto, ordenado, baixa difusão. (Cuidado com amorfo e vidro).
- Fluido = flui, desordenado, baixa densidade, grande difusão.
- Diferença entre líquido e gás: densidade e compressibilidade.
- Existem modelos ideais para gases e sólidos, mas não para líquidos.

Características dos gases

✦ Baixa densidade

Por simplificação, estuda-se o gás com apenas uma molécula isolada.



Cálculos com Mecânica Quântica (MQ)

Ano de 1927

$$H \Psi = E \Psi$$

Para sistemas em equilíbrio

A equação de Schrödinger só é resolvida exatamente para 2 partículas.

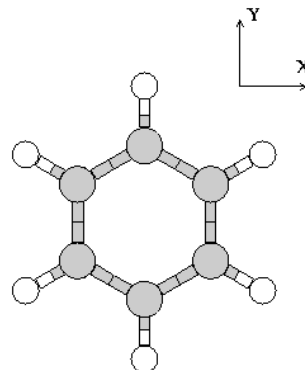
Os pesquisadores da área de Física Atômica e Molecular e Química Quântica tentam resolver essa equação de forma aproximada e buscam se aproximar cada vez mais da solução exata.

Aproximação de Born-Oppenheimer:

Consiste em separar o movimento dos elétrons e núcleos por ocorrerem em escalas de tempo (ou energia) diferentes.

Para uma geometria (posições nucleares) fixa resolve-se a equação de Schrödinger eletrônica e se obtém a estrutura eletrônica da molécula.

$$H_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele}$$



	X	Y	Z
C	0.0000	1.4000	0.0
C	1.2124	0.7000	0.0
C	1.2124	-0.7000	0.0
C	0.0000	-1.4000	0.0
C	-1.2124	-0.7000	0.0
C	-1.2124	0.7000	0.0
H	0.0000	2.4881	0.0
H	2.1547	1.2440	0.0
H	2.1547	-1.2440	0.0
H	0.0000	-2.4881	0.0
H	-2.1547	-1.2440	0.0
H	-2.1547	1.2440	0.0

Com a estrutura eletrônica resolvida é possível obter as forças que atuam sobre os núcleos e com isso realizar um processo de otimização de geometria.

Mecânica Quântica:

- Equação de Schrödinger (não relativística)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Dependente do tempo
 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e)$

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

Para estados estacionário
(independente do tempo)

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

- Aproximação de Born-Oppenheimer (BO)

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}_e) = E_e[\mathbf{r}_n] \Psi_e(\mathbf{r}_e)$$

Para a estrutura eletrônica com os
núcleos numa posição fixa
(dependência paramétrica)

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$$

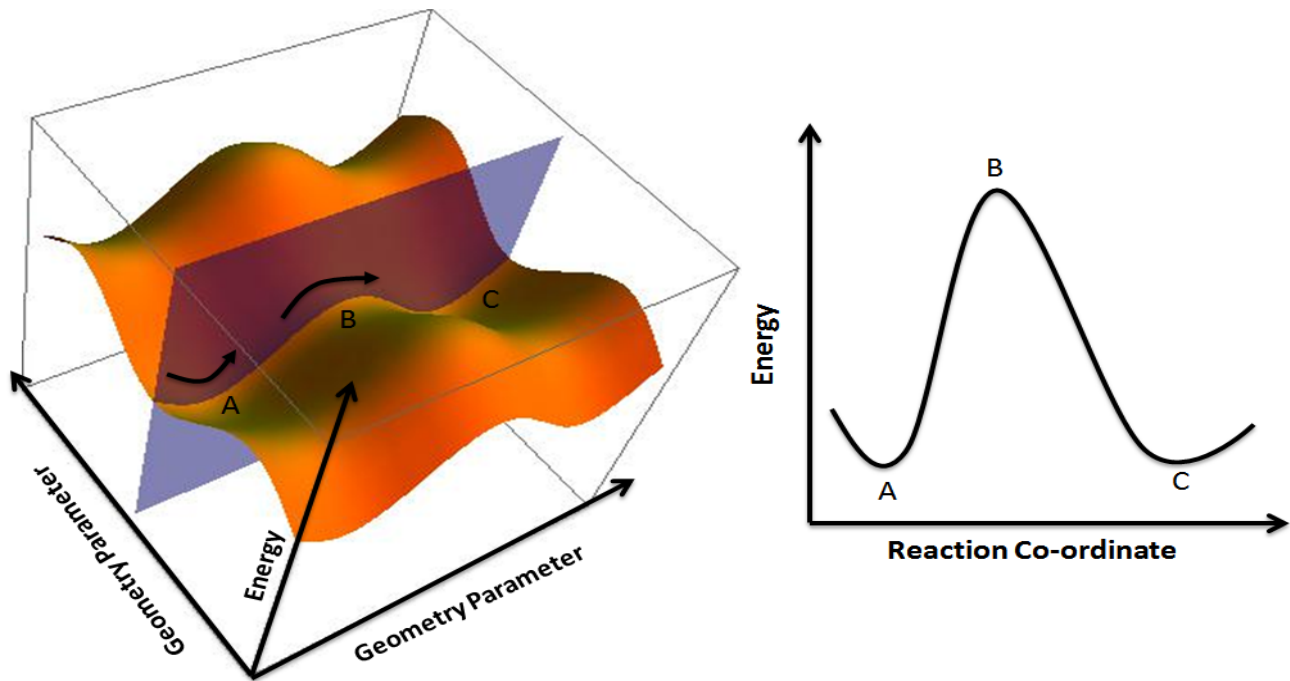
$$E_e[\mathbf{r}_n] = \langle \Psi_e(\mathbf{r}_e) | \hat{H}_e | \Psi_e(\mathbf{r}_e) \rangle_{\mathbf{r}_e} \quad \{\hat{T}_n + E_e(\mathbf{r}_n)\} \Psi_n(\mathbf{r}_n) = E \Psi_n(\mathbf{r}_n)$$

Recomposição com a parte nuclear

$$\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e) = \Psi_n(\mathbf{r}_n) \Psi_e(\mathbf{r}_e)$$

$E_e(\mathbf{r}_n)$ = curva de energia potencial (PES: *potential energy surface*)
assumindo o teorema adiabático, ou seja na aproximação
adiabática.

Exemplo de superfície de energia potencial em 2D (esquerda) e 1D (direita)



A minimização de energia com Mecânica Quântica busca a geometria de mínima de energia mais próxima da geometria inicial.

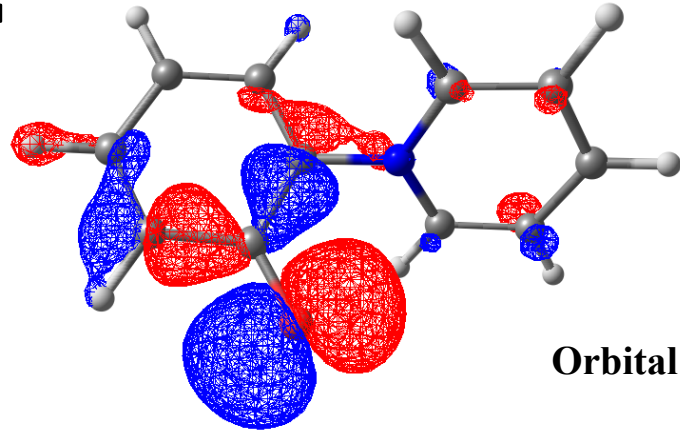
Aproximação LCAO:

LCAO = Combinação linear dos orbitais atômicos.

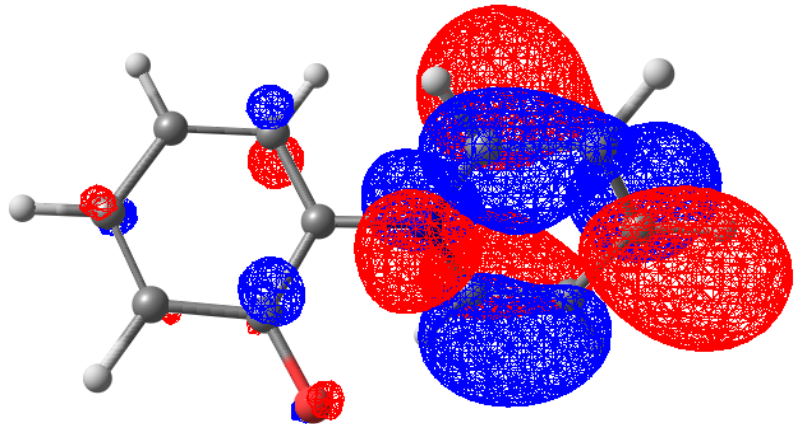
Consiste em gerar os orbitais moleculares como uma combinação linear dos orbitais atômicos.

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^{N_a} c_{i\mu} \Phi_{\mu}$$

onde N_a é a quantidade de átomos da molécula.



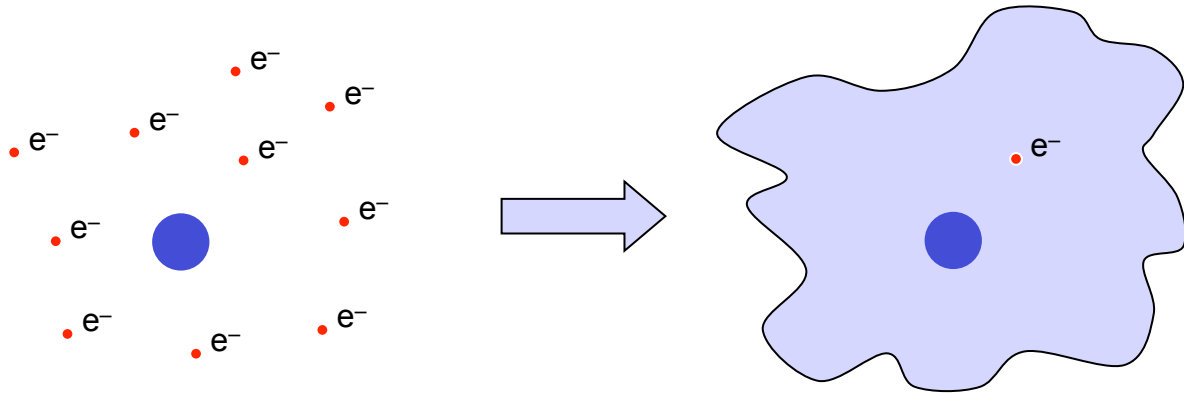
Orbital n



Orbital π^*

Aproximação de Hartree-Fock (HF):

Consiste em uma aproximação de campo médio, ou seja, um elétron interage com um campo médio provocado pelos outros elétrons.



Nesse modelo a correlação eletrônica é desprezada, porém parte dela pode ser incluída com os aproximações pós-HF: CI, MP e CC.

Sumário:

- Existem vários métodos aproximados para resolver as equações de Schrödinger que podem ser classificados em 3 categorias:
 - * Semi-empírico;
 - * Hartree-Fock (HF) e pós-HF, como CI, MP, CC; e
 - * Teoria da Função de Densidade (DFT).
- Esses métodos foram implementados em diversos códigos computacionais, como Gaussian, MolCas, Orca, Turbomol, etc. Eles calculam estruturas eletrônicas de moléculas, propriedades eletrônicas e resposta a campos elétricos e magnéticos, também realizam a otimização da geometria (mínimo de PES).
- Para executar cálculos QM, é necessário: uma geometria inicial da molécula, uma função de conjunto de base e selecionar o método/aproximações.