

Relatório Científico Final

Estudos Comparativos do Átomo de H e da Molécula H_2

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW

Bolsista: Giovanne Lucas Dias Pereira Mariano **RA:** 173317

Orientador: Edison Zacarias da Silva

Vigência: 01/08/2017 - 31/07/2018

14 de agosto de 2018

1 Introdução

O estudo de propriedades dos materiais é de extrema importância dentro da física da matéria condensada. Com o advento da mecânica quântica e de métodos de cálculo físico computacionais, no século XX, este estudo deixou de ter viés majoritariamente empírico e ganhou forte base teórica e metodológica, possibilitando, além de um entendimento mais profundo das propriedades físico-químicas, a previsão de alguns dos comportamentos de sistemas ainda não testados empiricamente.

Alguns dos sistemas de grande interesse teórico e prático são formados pelo H. O átomo de hidrogênio e a molécula H_2 são de grande interesse teórico, na medida que apresentam soluções analíticas para os problemas de orbitais atômicos e orbitais moleculares, sendo importante benchmark para a compreensão da teoria envolvida nestes problemas e para aproximações como combinação linear de orbitais atômicos (Do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals* - LCAO), Hartree-Fock (HF) e teoria do funcional de densidade (Do inglês, *Density Functional Theory* - DFT).

O H, quando em estruturas cristalinas em diferentes redes também se mostra muito útil para ratificar métodos computacionais de cálculo baseados em DFT. Além deste interesse teórico, alguns destes sistemas, sob condições específicas de temperatura e pressão, apresentam interesse prático, uma vez que estudos recentes corroboram com previsões do século passado de que o H existe, sob pressão, em fase sólida, e pode apresentar características metálicas e supercondutoras.

Algumas dessas interessantes possibilidades para o hidrogênio sólido são apresentadas no diagrama de fase experimental-teórico para o hidrogênio, a seguir, no artigo [1], que inspirou este projeto.

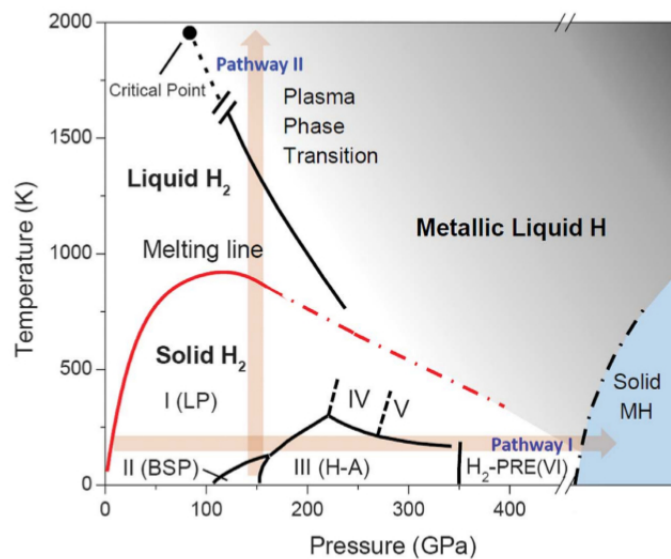


Figura 1: Diagrama de fase experimental-teórico temperatura por pressão para o hidrogênio, retirado do artigo [1].

2 Metodologia

Este projeto de iniciação científica se constrói sobre tópicos recentes da mecânica quântica e da física do estado sólido e sua aplicação para alguns dos sistemas mais simples formados pelo átomo de hidrogênio: o átomo de hidrogênio, a molécula de hidrogênio, pequenas moléculas contendo hidrogênio e estruturas cristalinas de hidrogênio.

Para alcançar tal objetivo, o bolsista participou de estudo teórico dirigido; ministrado em estudo autônomo pelo bolsista e reuniões semanais com o orientador para revisão, esclarecimento de dúvidas e análise do progresso no aprendizado a cerca da teoria envolvida - quando o termo “estudo dirigido” for utilizado neste relatório, entende-se que tenha este formato descrito -; sobre a mecânica quântica, suas aplicações nas soluções para os problemas do átomo e da molécula de hidrogênio e sobre a física da matéria condensada, com ênfase em estados eletrônicos, LCAO e DFT, partindo de trabalhos da literatura. Posteriormente, iniciou o estudo e o desenvolvimento de cálculos computacionais aplicados aos sistemas propostos no projeto.

O início do desenvolvimento do projeto se deu com o estudo dirigido sobre o livro “Física Quântica” [2]. Foram estudados os onze primeiros capítulos do livro texto, abordando o desenvolvimento histórico da teoria quântica; a teoria de Schrodinger da mecânica quântica; a solução da equação de Schrodinger para átomos levando em consideração os quatro números quânticos: principal, azimutal, magnético e spin; e estatística quântica. Criando, assim, uma base sólida com relação aos rudimentos da mecânica quântica que viriam a ser necessários para o entendimento e desenvolvimento de cálculos aplicados aos átomos, às moléculas e aos sólidos que serão aqui citados.

Em paralelo ao estudo deste primeiro livro texto, foram estudados o artigo "Analytical solution of the Schrodinger equation for the hydrogen molecular ion H_2^+ " [3], cujo título descreve o conteúdo, e o artigo "Estrutura eletrônica de moléculas

las diatômicas"[4] que apresenta a aproximação de Born-Oppenheimer e introduz a teoria LCAO aplicada à solução de moléculas diatômicas e, em particular, a resolução para o H_2^+ .

Em seguida ao estudo dirigido sobre o primeiro livro texto, foram apresentados os métodos para o cálculo aproximado das funções de ondas associadas a problemas de muitos corpos mais aceitos e utilizados pelos pesquisadores da área: o método de Hartree-Fock (HF) e a teoria DFT. Para o estudo destes dois métodos, foram utilizadas apresentações de autoria do orientador, foram ministradas aulas sobre estes temas em reuniões semanais e o bolsista participou de um minicurso acerca do tema no Curso de Verão do IFGW (Unicamp), pelo PhD Umberto de Giovannini do Max Planck Institute. Também foi estudado o artigo "Unraveling Reaction Mechanisms by Means of Quantum Chemical Topology Analysis"[5] que trata de uma abordagem recente do grupo de pesquisa do autor para estudar reações químicas analisando como os rearranjos da estrutura eletrônica e da geometria da(s) molécula(s) acarretam em quebras e formações de ligações químicas, sendo que analisa os problemas utilizando métodos de química computacional baseados em DFT e similares.

Com uma base teórica sobre a mecânica quântica envolvida nos problemas de átomos e pequenas moléculas bem estabelecida, foi introduzido o software de química computacional "Gaussian"[6], um pacote de química computacional de propósito geral que fornece recursos avançados para a modelagem de estrutura eletrônica, incluindo métodos semiempíricos. O software é muito útil para calcular aproximações precisas de propriedades importantes sobre moléculas, visto que tais propriedades podem ser muito trabalhosas ou impossíveis de se obter analiticamente. Foi feito um estudo dirigido sobre o software, a partir de pesquisa autônoma em conteúdo disponível na internet – principalmente conteúdo didático livre [7] e [8] - e duas aulas com o pesquisador doutorando Carlos E. Silva, do Instituto de Química da Unicamp, ministradas a pedido do orientador.

Utilizando o Gaussian, foram feitos cálculos de várias propriedades das moléculas de hidrogênio, amônia, água e metano, tendo como foco as propriedades geométricas, de energia e formato dos orbitais. Estudando os resultados obtidos, a serem melhor discutidos na sessão de resultados, foi possível obter uma grande familiaridade com a influência do hidrogênio no comportamento das moléculas formadas por este átomo.

Afim de aprofundar os conhecimentos sobre a mecânica quântica básica envolvida nos problemas estudados, desenvolver uma maior familiaridade com o rigor matemático envolvido nos trabalhos mais atuais na área e introduzir a notação Bra-ket de Dirac, foram estudados os primeiros cinco capítulos do livro "Quantum Mechanics" [9].

Após o estudo sobre a mecânica quântica envolvida no átomo de H e na molécula H_2 ter sido bastante trabalhado, iniciou-se o estudo de física do estado sólido. Para tal, foi feito o estudo dirigido sobre os capítulos de 4 à 11 do livro "Física do Estado Sólido" [10] e sobre os capítulos 1 e 2 do livro "Introduction to Solid State Physics" [11]. Tais livros abordam os conceitos de redes cristalinas e recíprocas; classificações de redes de Bravais e estruturas cristalinas; níveis eletrônicos em potenciais periódicos; e estrutura de bandas.

Com a base teórica sobre a física de sólidos envolvida já tendo sido trabalhada em estudo dirigido, foi apresentado o software para cálculo de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nano-escala "Quantum ESPRESSO" [12], um pacote Open-Source para cálculo de estruturas eletrônicas e modelagem de materiais ba-

seado em DFT, que usa ondas planas e pseudopotenciais. O software é muito útil para estudar e prever propriedades de sólidos, sendo um dos pacotes estado da arte em seu âmbito. Foi feito um estudo dirigido a cerca do software, a partir da leitura dos tutoriais fornecidos no site oficial do QE [13], do estudo autônomo dos cursos do grupo GFQSI da UFJF [14] e do MIT [15] a cerca do software, e de algumas aulas com o pesquisador pós-doutorando Douglas Henrique Pereira, do Instituto de Química da Unicamp, ministradas a pedido do orientador.

Utilizando o Quantum ESPRESSO, foram desenvolvidos cálculos a cerca das estruturas: ouro em rede cúbica de face centrada (Do inglês, *face centered cubic* - fcc), silício em rede fcc, com base de dois átomos e hidrogênio em redes fcc, hexagonal compacta (Do inglês, *hexagonal close packed* - hcp) e cúbica de corpo centrado (Do inglês, *body-centered cubic* - bcc). Em todos os cálculos feitos, primeiro, foram feitos testes de convergência dos parâmetros necessários - costumeiramente, energia cinética de corte e amostragem de pontos-k - e, posteriormente, foram obtidos valores para os parâmetros de rede e gráficos de estrutura de bandas e densidade de estados para cada estrutura.

Este projeto foi motivado, principalmente por dois artigos atuais em tópicos da mecânica quântica. Enquanto eram desenvolvidos os cálculos no Quantum ESPRESSO, estes artigos foram estudados: "Anharmonic effects in atomic hydrogen: Superconductivity and lattice dynamical stability"[16] e "Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen"[1].

3 Resultados

Foram feitas simulações computacionais de moléculas contendo hidrogênio utilizando o Gaussian e de estruturas sólidas utilizando o Quantum ESPRESSO. Todos os arquivos produzidos durante esta etapa, bem como todos os detalhes sobre os métodos e aproximações utilizadas, estão sob posse do bolsista e disponíveis para consulta.

3.1 Moléculas contendo hidrogênio (Gaussian)

3.1.1 Energia total por distância interatômica na molécula de hidrogênio.

Obteve-se um escaneamento de energia total para o H_2 através do uso de três níveis de teoria diferentes: um baseado em HF simples, outro em DFT (com aproximação B3LYP para os termos de exchange e correlation) e outro em MP2, um cálculo HF com a correção de Møller-Plesset para a energia de correlação truncada em segunda ordem. Todos os níveis de teoria são nativos do Gaussian e a utilização de métodos além de HF e DFT tem fins puramente comparativos. Os resultados foram qualitativamente concordantes entre si e com a literatura clássica e apresentaram apenas desvios muito pequenos quantitativamente. A tabela 1 concentra os valores de equilíbrio energético para o comprimento da ligação e para a energia total da molécula H_2 , obtidos pelo cálculo de escaneamento do Gaussian em intervalos de 0.1 Å.

Tabela 1: Valores de comprimento de ligação e energia total para a molécula H_2 em diferentes níveis de teoria do Gaussian 09.

| Método | Comprimento de ligação (Å) | Energia mínima total da molécula (E_h) |
|--------|----------------------------|--|
| DFT | 0.7 | -1.17412 |
| HF | 0.7 | -1.12612 |
| MP2 | 0.7 | -1.14307 |

Um cálculo mais preciso para o raio de ligação do H_2 foi feito apenas em DFT, obtendo-se o valor 0,74456 Å, como esperado pela literatura, visto que [17] indica 0.74144 Å, porém, na tabela 1, os valores serão apresentados apenas com um algarismo significativo para padronização em relação aos outros métodos. É esperado que o cálculo através do método baseado em HF seja mais preciso, porém é computacionalmente mais custoso em termos de processamento de dados e, para os fins didáticos deste projeto, a diferença nos resultados obtidos não são significantes. Portanto, para os demais cálculos foi utilizado apenas o método baseado em DFT.

A seguir é apresentado um gráfico para a curva de energia total obtida. Pode-se verificar, através dos gráficos, que esta curva é característica e comum em todos os níveis de teoria, condizendo, assim, com o esperado, e que os valores para a mínima energia são ligeiramente diferentes em cada método.

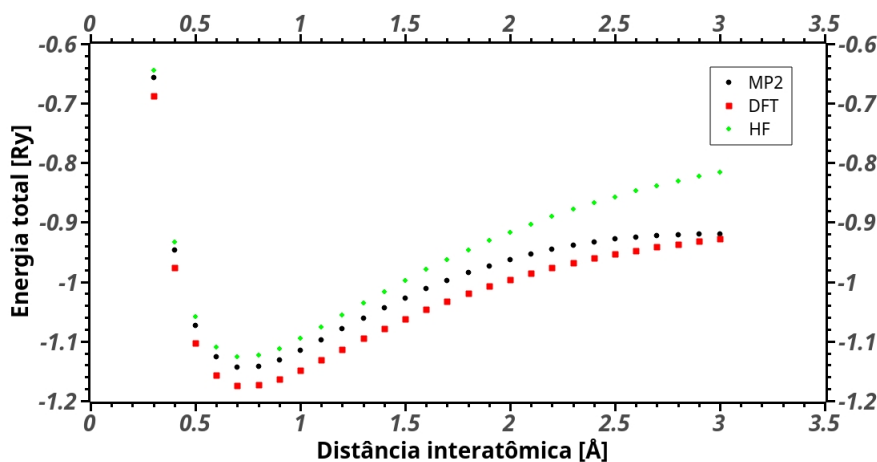


Figura 2: Gráfico das superfícies de energia do H_2 para os diferentes níveis de teoria estudados.

3.1.2 Análise dos orbitais da molécula de hidrogênio e da molécula de hidrogênio ionizada em comparação com LCAO.

Obteve-se a otimização geométrica do íon H_2^+ e da molécula H_2 , bem como o cálculo dos orbitais atômicos e densidade eletrônica. Foram produzidas imagens representativas dos orbitais molecular ocupado mais alto (Do inglês, highest occupied molecular orbital - HOMO) e molecular desocupado mais baixo (Do inglês, lowest unoccupied molecular orbital - LUMO) através do software de edição e visualização molecular Avogadro. Os resultados foram condizentes com a teoria LCAO e as imagens geradas foram bastante semelhantes às figuras do artigo "Estrutura eletrônica de moléculas diatômicas"[4].

A seguir são apresentadas as figuras calculadas neste trabalho e a figura para os orbitais aproximados por LCAO no artigo da referência [4]. A figura 3 apresenta os orbitais HOMO e LUMO do H_2^+ e a figura 4 apresenta os orbitais do H_2 , onde as cores azul e vermelho representam, respectivamente, que há um valor positivo ou negativo para a função de onda do orbital. Note que, mesmo com a função do orbital sendo negativa, a densidade de probabilidade é positiva e simétrica, apresentando somente um zero no plano nodal. A parte (a) da figura 5 apresenta uma previsão para os orbitais ligante e antiligante para o H_2^+ qualitativamente correspondentes ao obtido pelos cálculos feitos pelo aluno que são apresentados na figura 3.

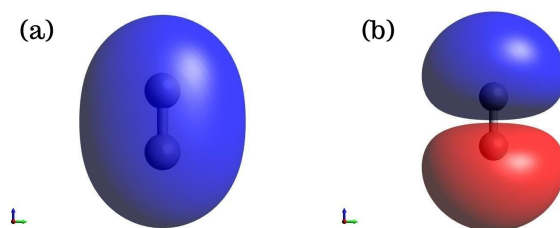


Figura 3: Representações gráficas do íon H_2^+ geradas a partir de cálculos no Gaussian, para os orbitais HOMO (a), correspondente ao orbital ligante para o H_2^+ , e LUMO (b), correspondente ao orbital antiligante para o H_2^+ . As imagens foram geradas no software Avogadro.

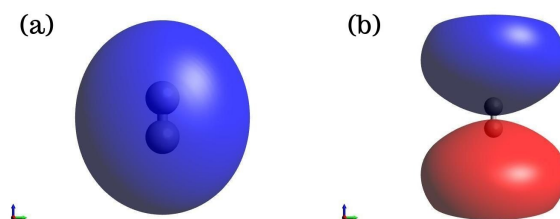


Figura 4: Representações gráficas da molécula H_2 geradas a partir de cálculos no Gaussian, para os orbitais HOMO (a), correspondente ao orbital ligante para o H_2^+ , e LUMO (b), correspondente ao orbital antiligante para o H_2 . As imagens foram geradas no software Avogadro.

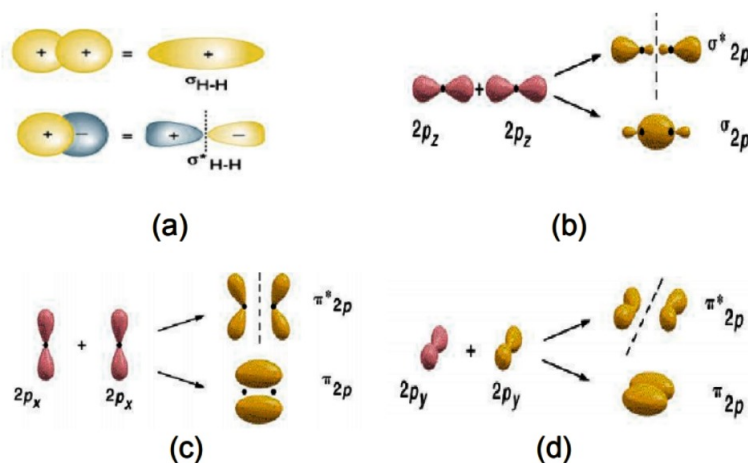


Figura 5: Orbitais moleculares da molécula de hidrogênio ionizada. Figura retirada do artigo "Estrutura eletrônica de moléculas diatômicas"[4].

Também foram feitas representações gráficas para isosuperfícies de densidade eletrônica para estes sistemas. A figura 6 apresenta estas representações, permitindo notar a simetria da distribuição de carga que se pode concluir a partir de uma análise mais cuidadosa das funções de onda referentes a cada estado destes sistemas.

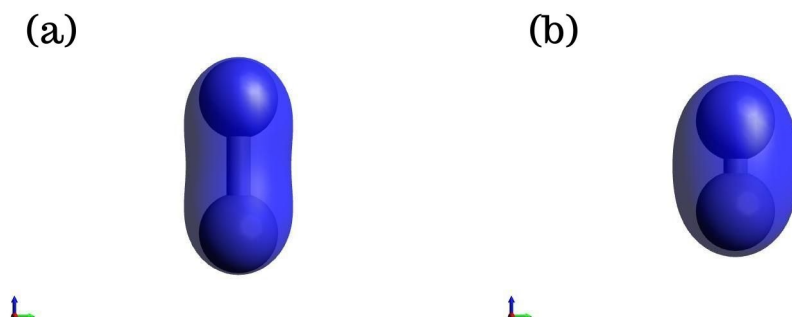


Figura 6: Representações gráficas para as isosuperfícies de densidade eletrônica calculadas, no Gaussian, para a molécula ionizada H_2^+ (a) e H_2 (b). Ambas foram geradas no Avogadro referentes ao isovalor $0.075 e$ e com resolução de 0.05 \AA .

3.1.3 Pequenas moléculas contendo hidrogênio: água, amônia e metano.

Obteve-se a otimização geométrica das moléculas H_2O , NH_3 e CH_4 , bem como o cálculo da população bruta dos orbitais associados a cada átomo e o momento de dipolo total das moléculas. Os resultados obtidos para as propriedades geométricas das moléculas foram extremamente precisos e condizentes com o esperado. Os demais resultados obtidos permitiram observar várias peculiaridades do comportamento do H, previstos pela química clássica, em pequenas moléculas. Um sumário das propriedades geométricas obtidas para estas moléculas se encontra na tabela 2.

Tabela 2: Valores de comprimento de ligação entre os átomos de hidrogênio e os ametais das moléculas e de ângulos entre estas ligações. A esquerda da barra, os valores obtidos e à direita, os valores esperados de acordo com a literatura [18].

| Molécula | Comprimento de ligação (Å) | Ângulo entre as ligações (°) |
|----------|----------------------------|------------------------------|
| H_2O | 0.9618 / 0.96 | 105.9 / 104.5 |
| NH_3 | 1.0145 / 1.01 | 107.9 / 106.7 |
| CH_4 | 1.0909 / 1.09 | 109.5 / 109.5 |

Todas as propriedades geométricas calculadas e citadas acima condizem extremamente bem com os valores esperados [18], apresentando desvios de, no máximo, 2 por cento.

A seguir são apresentadas representações gráficas para isosuperfícies de densidade eletrônica para as moléculas citadas. A partir da análise das propriedades geométricas e energéticas calculadas e da figura 7 é possível concluir que o H, ao se associar aos ametais O, N e C forma moléculas muito estáveis, ou seja, menor valor para o potencial eletrônico do que a soma dos potenciais para os átomos envolvidos na molécula. O H também atua como “doador de elétrons”, visto que a densidade eletrônica é razoavelmente maior próxima aos ametais, como pode ser observado na figura 7.

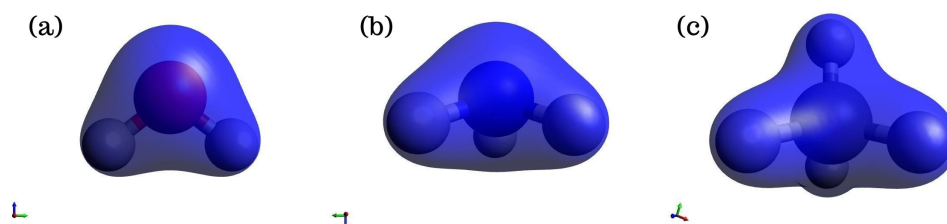


Figura 7: Representações gráficas para as isosuperfícies de densidade eletrônica calculadas, no Gaussian, para as moléculas H_2O (a), NH_3 (b) e CH_4 (c). Todas foram geradas no Avogadro referentes ao isovalor 0.075 e e com resolução de 0.05 Å.

Também foram feitos cálculos dos orbitais atômicos e densidade eletrônica das moléculas em questão. A figura 8 apresenta os orbitais HOMO e LUMO do H_2O , a figura 9 apresenta os orbitais do NH_3 e a figura 10 apresenta os orbitais do CH_4 , a coloração segue a mesma lógica das figuras 3 e 4.

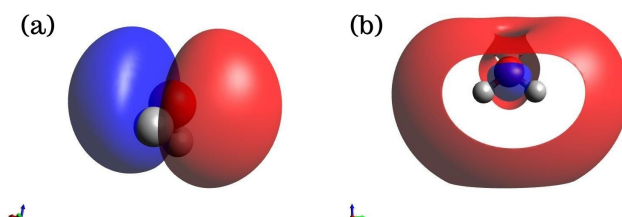


Figura 8: Representações gráficas da molécula H_2O geradas a partir de cálculos no Gaussian, para os orbitais HOMO (a) e LUMO (b). As imagens foram geradas no software Avogadro.

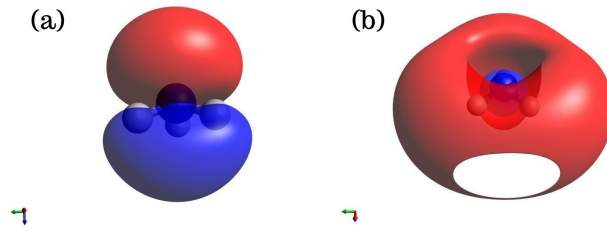


Figura 9: Representações gráficas da molécula NH_3 geradas a partir de cálculos no Gaussian, para os orbitais HOMO (a) e LUMO (b). As imagens foram geradas no software Avogadro.

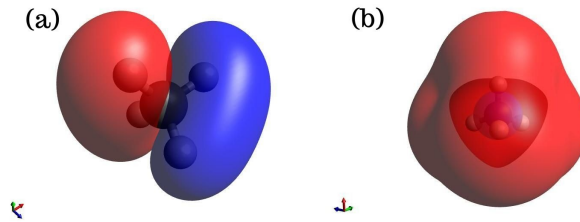


Figura 10: Representações gráficas da molécula CH_4 geradas a partir de cálculos no Gaussian, para os orbitais HOMO (a) e LUMO (b). As imagens foram geradas no software Avogadro.

3.2 Hidrogênio em fase sólida (Quantum ESPRESSO)

Em todos os casos estudados com este software, foram feitos testes de convergência da energia total com relação aos parâmetros de energia cinética de corte e pontos-k, em cada direção do espaço recíproco. Vale notar, também, que foi considerado o efeito de polarização de spin, adotando um ponto de magnetização total não nulo inicialmente, porém, em todos os sistemas estudados, a autoconsistência convergiu para magnetização nula.

Após estes testes, foi feito um escaneamento de energia total do sistema por parâmetro de rede. Para o valor de parâmetro de rede que minimiza a energia, obtivemos estruturas de bandas de energia e densidades de estados (DOS). No caso das estruturas hcp, além de ser feito o escaneamento em torno do parâmetro de rede principal - a -, foi feito o escaneamento de energia total e de pressão total pela razão c/a entre os parâmetros.

Foram feitos cálculos, para assimilar os conceitos e o funcionamento do QE, além de servirem como benchmark teórico e analisar a confiança que pode ser incutida nos cálculos, para algumas estruturas formadas por diferentes átomos. Os resultados destes cálculos são apresentados no anexo.

Em todos os casos foram utilizados pseudopotenciais PAW (Do inglês, *Projector Augmented Wave* - PAW) na formulação Kresse-Joubert. O potencial de troca e correlação foi calculado usando a aproximação gradiente generalizado (Do inglês, *Generalized Gradient Approximation* - GGA) na versão Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19].

3.2.1 Hidrogênio na estrutura fcc

A figura 11 mostra o resultado do escaneamento por parâmetro de rede. A curva com concavidade para cima indica que há equilíbrio estável com relação ao parâmetro da rede no mínimo da concavidade. O valor obtido para o mínimo da curva indica o parâmetro de rede $4.31 a_0$. Para todas as demais estruturas, foi seguido o mesmo procedimento. Para economia de espaço, não serão apresentados os gráficos para as estruturas posteriores, porém, o bolsista tem todos os gráficos em posse para eventual consulta.

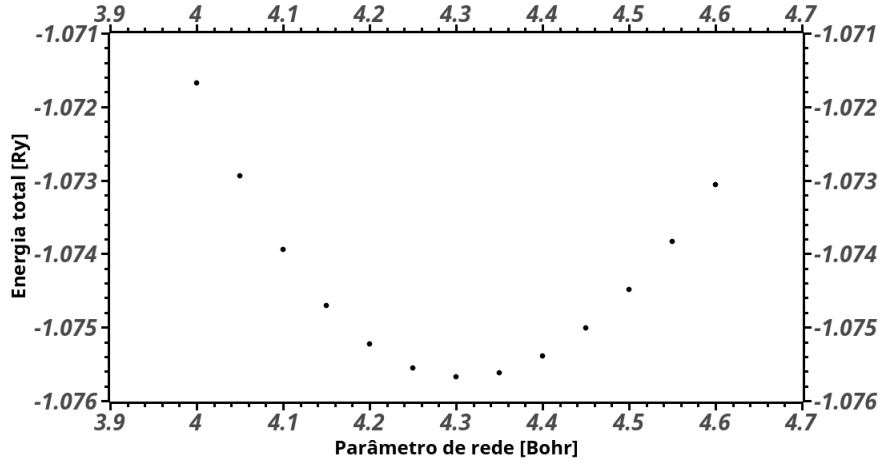


Figura 11: Gráfico de energia total por parâmetro de rede para o hidrogênio na fase fcc. Cada ponto é referente à um cálculo de autoconsistência no QE com parâmetro fixo. Os resultados foram plotados utilizando o software SciDAVis.

A figura 12 mostra o resultado obtido para a estrutura de bandas e a figura 13 mostra o resultado obtido para a DOS do sistema. Ambas indicam o comportamento metálico desta estrutura, uma vez que apresenta a ultima banda semi preenchida, ou ainda, apresenta um valor positivo para a densidade de estados na energia de Fermi.

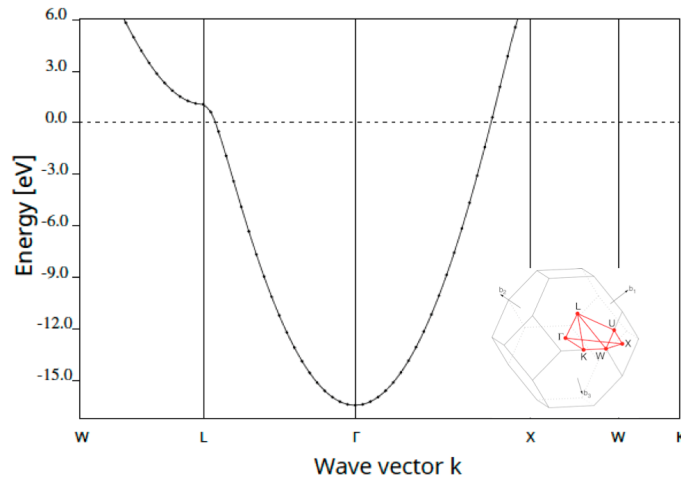


Figura 12: Gráfico de estrutura de bandas para o hidrogênio em fase fcc.

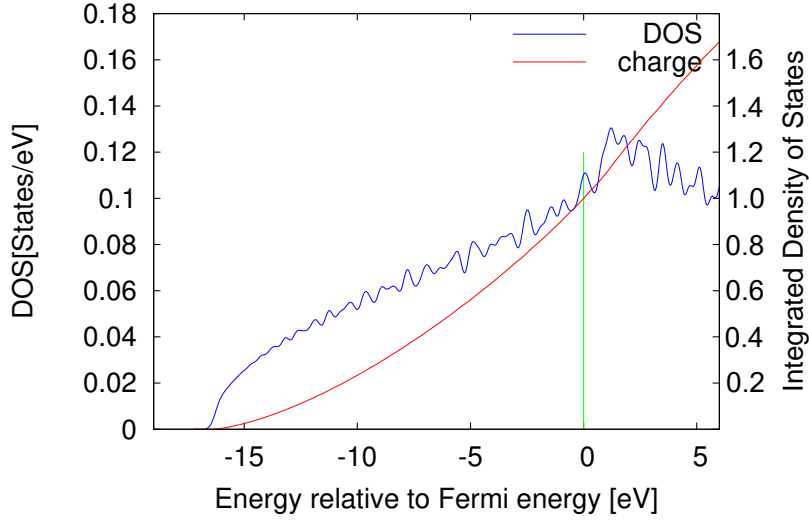


Figura 13: Gráfico de densidade de estados para o hidrogênio em fase fcc.

Vale notar, ainda, que todos os resultados obtidos aqui condizem com os resultados previstos pela literatura [20].

3.2.2 Hidrogênio na estrutura hcp

O valor obtido para o mínimo da curva indica o parâmetro de rede $3.07 a_0$. A curva de energia total pela realação c/a não apresenta um mínimo que condiz com um valor de pressão total na estrutura próximo do nulo, ao contrário das demais estruturas estudadas anteriormente. Propomos que a estabilidade do sistema deve ser julgada de acordo com a pressão total neste caso, uma vez que não há equilíbrio estável no ponto de mínimo da curva. A mesma análise foi feita para as outras estruturas estudadas, porém, nos demais casos, os mínimos das curvas coincidiram com uma pressão próxima do nulo. A figura 14 mostra o resultado do escaneamento da pressão total pela relação c/a . Foi feito um fit linear baseado no método dos mínimos quadrados para os pontos coletados em cálculos individuais de autoconsistência, o valor para o qual a reta obtida zera indica o relação entre parâmetros que zera a pressão. O valor obtido para a relação entre os parâmetros de rede indica $c/a = 1.63$ como o valor no qual a estrutura está em equilíbrio.

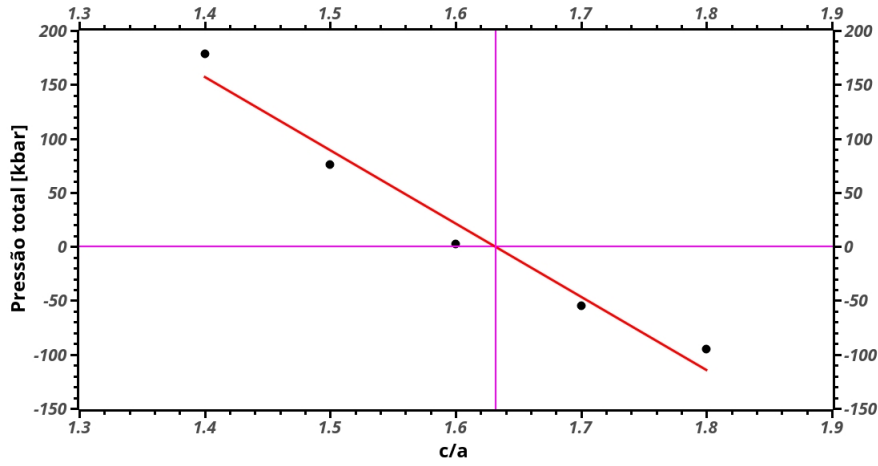


Figura 14: Gráfico de pressão total pela relação c/a para o hidrogênio em rede hcp. Cada ponto é referente a um cálculo de autoconsistência no QE com parâmetro fixo. Os resultados foram plotados utilizando o software SciDAVis.

A figura 15 mostra o resultado obtido para a estrutura de bandas e a figura 16 mostra o resultado obtido para a DOS do sistema.

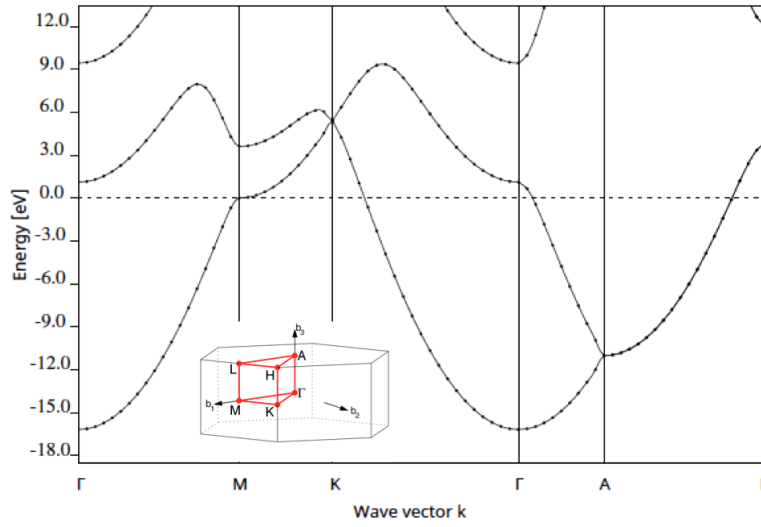


Figura 15: Gráfico de estrutura de bandas para o hidrogênio em rede hcp.

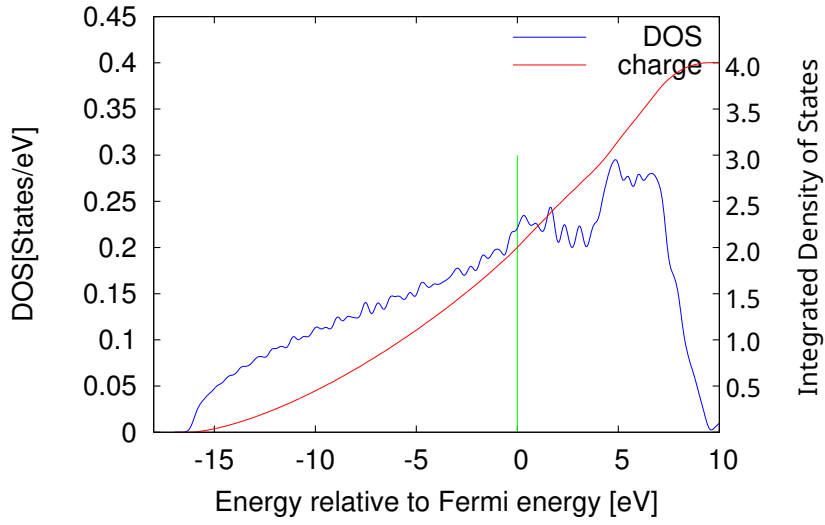


Figura 16: Gráfico de densidade de estados para o hidrogênio em rede hcp.

Podemos notar que, novamente, é indicado um comportamento metálico para a estrutura, desta vez em fase hcp, uma vez que apresenta a ultima banda semi preenchida. A principal diferença em relação à fase fcc é que a estrutura hcp apresenta bandas em mais direções, mesmo que estas bandas mantenham o padrão parabólico.

3.2.3 Hidrogênio na estrutura bcc

O valor obtido para o mínimo da curva indica o parâmetro de rede $3.42 a_0$.

A figura 17 mostra o resultado obtido para a estrutura de bandas e a figura 18 mostra o resultado obtido para a DOS do sistema.

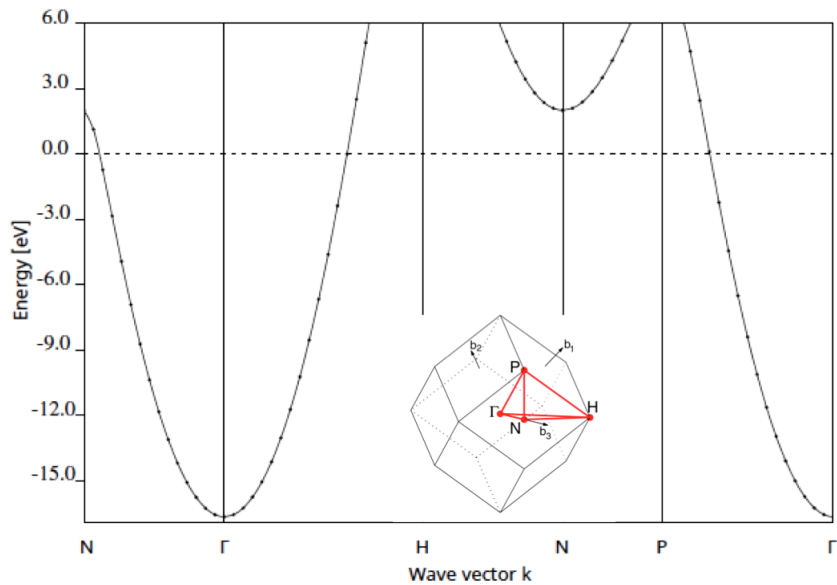


Figura 17: Gráfico de estrutura de bandas para o hidrogênio em rede bcc.

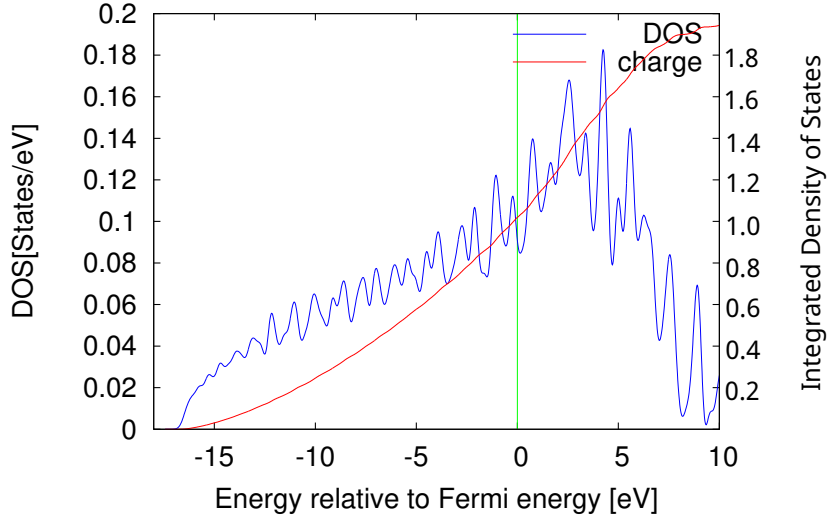


Figura 18: Gráfico de densidade de estados para o hidrogênio em rede bcc.

Novamente, os gráficos de bandas e DOS indicam um comportamento metálico para a estrutura, desta vez em fase bcc. A estrutura de bandas mantém o padrão de curvas parabólicas. É importante notar que a energia mínima contendo estados é muito próxima para as três estruturas e condizem com as bandas obtidas.

3.2.4 Estudo comparativo de estruturas do hidrogênio sólido e suas estabilidades.

É importante notar que os resultados obtidos para os valores dos parâmetros de rede em cada uma das três fases estudadas para o hidrogênio são compatíveis. Ou seja, analisando o arranjo geométrico previsto por cada uma das fases, percebemos que esses valores correspondem a um raio compatível do átomo de hidrogênio.

Uma conclusão comum aos cálculos das estruturas eletrônicas do hidrogênio em fase sólida é a forma das bandas de energia e densidades de estados. Em todos os casos verifica-se um comportamento de elétron livre. É importante notar que o hidrogênio, elemento da primeira coluna da tabela periódica, tem apenas um elétron, que no átomo está em um estado s . Nos sólidos esta propriedade se traduz em comportamento próximo de elétron livre. Ou seja, bandas parabólicas dobradas na primeira zona de Brillouin. Note, também, que todas as densidades de estado seguem razoavelmente um envelope $\sqrt{E_B}$, típico de elétron livre, onde E_B é a energia em relação à energia de Fermi.

A estabilidade de estruturas sólidas do hidrogênio foi estudada a partir dos resultados obtidos no estudo da estrutura eletrônica das fases fcc, bcc e hcp. O estudo da energia total quando analisada em função, não do parâmetro de rede, mas do volume/átomo permite a comparação das várias fases, como apresentado na figura 19.

Foi feito um estudo de energia total por átomo pelo volume da célula unitária por átomo em cada um dos sistemas estudados para o hidrogênio, em um intervalo próximo ao volume de equilíbrio de cada estrutura. Este estudo busca observar

qual estrutura é mais provável ao se fixar um volume para o sistema, podendo, assim, indicar transições entre as possíveis redes do hidrogênio ao pressurizar ou despressurizar o sistema.

A figura 19 mostra os resultados obtidos.

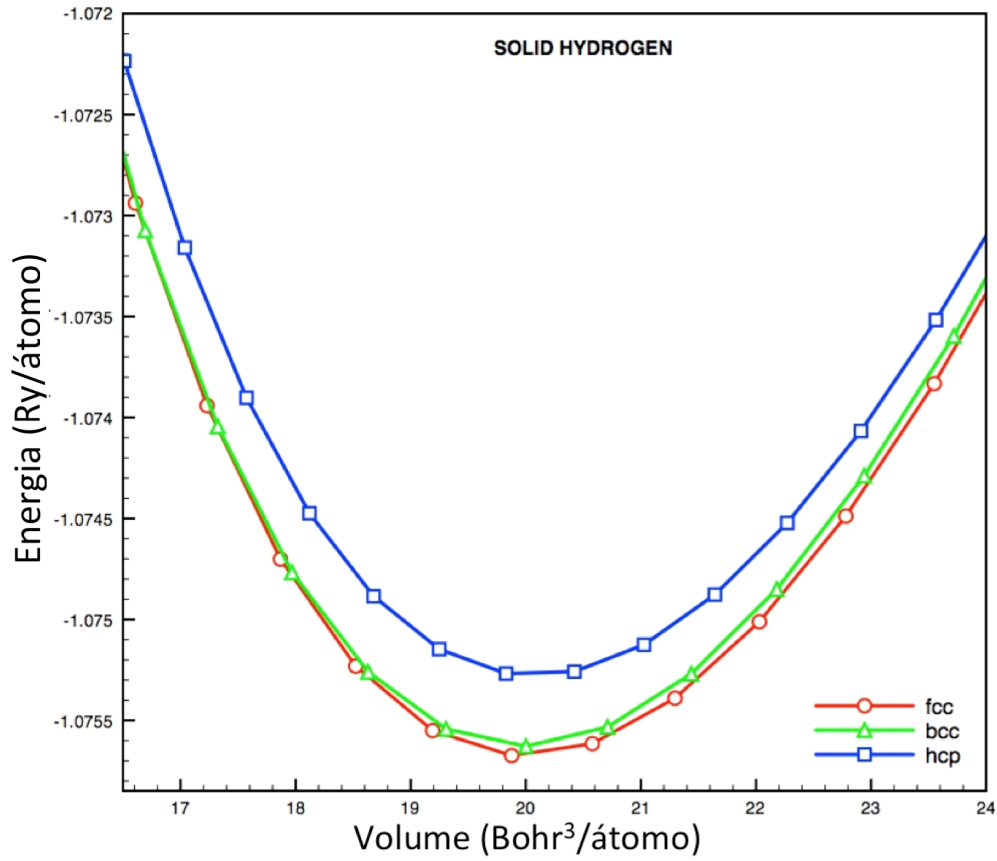


Figura 19: Gráfico de energia total por átomo pelo volume da célula unitária por átomo em cada um dos fases estudados para o hidrogênio.

Os valores obtidos para os mínimos de cada curva foram concentrados na tabela 3.

Tabela 3: Valores para os pontos mínimos em cada curva para as estruturas fcc, bcc e hcp do hidrogênio sólido.

| Rede | Volume no mínimo ($Bohr^3/atom$) | Energia no volume mínimo (Ry/atom) |
|------|------------------------------------|------------------------------------|
| fcc | 20.00 ± 0.01 | -1.07568 |
| bcc | 19.97 ± 0.02 | -1.07563 |
| hcp | 20.05 ± 0.02 | -1.07525 |

Os resultados obtidos, mostrados na tabela 3 e no gráfico 19 indicam que a estrutura de equilíbrio do hidrogênio é a fase fcc. Porém, ao pressurizar a estrutura, seria possível observar uma transição para a fase bcc.

4 Discussão, conclusões e perspectivas de continuidade ou desdobramento do trabalho.

Este projeto partiu do estudo de teorias básicas de mecânica quântica, física do estado sólido e física estatística. Estes formalismos foram a base para o estudo do sistema em foco, o hidrogênio e vários possíveis sistemas.

O estudo se iniciou com enfoque na molécula de H_2 , partindo de formalismos analíticos para o H_2^+ e simulações computacionais usando o método Gaussian 09. Foram estudadas, também, algumas pequenas moléculas contendo hidrogênio. Estas, por sua vez, tiveram fundamental importância para a análise do comportamento do hidrogênio ao se associar a átomos com diferentes eletronegatividades e como sua presença influencia as propriedades do sistema como um todo.

Devido a resultados recentes da literatura que mostram a importância do hidrogênio em fase sólida, estudamos as estruturas cúbica de face centrada, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta utilizando o método Quantum ESPRESSO e discutimos a estabilidade do hidrogênio sólido, bem como a relação entre a estabilidade de cada uma destas estruturas.

Vale notar que estes são resultados preliminares sobre o hidrogênio sólido. Devido à falta de tempo, não foi possível fazer um estudo do hidrogênio sob alta pressão e diferentes temperaturas, na tentativa de comparar com os resultados apresentados no diagrama de fase que motivou este trabalho, figura 1. Desta forma, como perspectiva futura, seria interessante desenvolver um estudo sistemático destas e outras estruturas para diferentes pressões e temperaturas.

Podemos concluir, portanto, que este projeto permitiu o aprendizado teórico sobre vários aspectos da mecânica quântica, da física do estado sólido e dos métodos de simulação computacional atuais na área da física da matéria condensada. Mais especificamente, foram desenvolvidas habilidades técnicas e aprendizado de métodos de simulações computacionais que são o estado da arte em seu domínio, o Gaussian 09 e o Quantum ESPRESSO. Utilizando esta formação, estudamos o hidrogênio atômico, molecular e em fase sólida, produzindo resultados preliminares concordantes com a literatura.

5 Matéria encaminhada para publicação

No período final do desenvolvimento deste projeto, foi desenvolvido um resumo disparador para o XXVI Congresso de Iniciação Científica Unicamp que será publicado eletronicamente no site do evento e no Portal de Periódicos Eletrônicos Científicos da Unicamp e receberá um registro DOI sendo permitido ao evento colocá-lo sob uma licença Creative Commons Attribution License, que permite livremente a outros acessar, usar e compartilhar o trabalho com o devido crédito de autoria.

Referências

- [1] DIAS, R.; SILVERA, I. Observation of the wigner-huntington transition to metallic hydrogen. *Science (New York, N.Y.)*, v. 355, n. 6326, p. 715—718, February 2017. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.aal1579>>.

- [2] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica*. [S.l.: s.n.], 1979.
- [3] MITIN, A. Analytical solution of the schrodinger equation for the hydrogen molecular ion h_2^+ . *arXiv preprint arXiv:1508.01359*, 2015.
- [4] BATISTA, M. *Estrutura eletrônica de moléculas diatômicas*. 2011. Disponível em: <goo.gl/dZNnS9>.
- [5] ANDRÉS, J.; GONZÁLEZ-NAVARRETE, P.; SAFONT, V. Unraveling reaction mechanisms by means of quantum chemical topology analysis. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 114, n. 19, p. 1239–1252, 2014.
- [6] FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, revision a. 1. *Gaussian Inc. Wallingford CT*, v. 27, p. 34, 2009.
- [7] YOUNG, D. *The Absolute Beginners Guide to Gaussian*. 2014. Disponível em: <<http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/gaussian.html>>.
- [8] CRUZ, A. *Desenvolvimento de Superfície de Energia Potencial para Sistemas $H_2...X_2$ e $H_2...HX$, com $X = H, F, Cl, Br$* . Dissertação (Mestrado) — INPE, 2014.
- [9] MERZBACHER, E. *Quantum Mechanics*. University of North Carolina, Chapel Hill: John Wiley & Sons, 1970.
- [10] ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- [11] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1956.
- [12] GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- [13] FOUNDATION, Q. E. *Quantum Espresso: Tutorials*. Disponível em: <<https://www.quantum-espresso.org/resources/tutorials>>.
- [14] GFQSI. *Programa de nivelamento: práticas Quantum-ESPRESSO*. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/gfqsi/disciplinas-e-tutoriais/programas-de-nivelamento/praticas/>>.
- [15] MIT. *Atomistic Modeling of Materials Spring 2005*. 2005. Disponível em: <<https://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-320-atomistic-computer-modeling-of-materials-sma-5107-spring-2005/labs/>>.
- [16] BORINAGA, M. et al. Anharmonic effects in atomic hydrogen: Superconductivity and lattice dynamical stability. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 17, p. 174308, 2016.
- [17] HUBER, K.; HERZBERG, G. *Constants of diatomic molecules, molecular spectra and molecular structure*. [S.l.: s.n.], 1979. v. 286. 288–304 p.

- [18] LIBRETEXTS LIBRARIES. *Bond lengths and angles*. 2018. Disponível em: <<https://bit.ly/2OYQV9k>>.
- [19] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.
- [20] MORUZZI, V.; JANAK, J.; WILLIAMS, A. *Calculated electronic properties of metals*. [S.l.]: Elsevier, 2013.

6 Outras atividades de interesse universitário

O bolsista participou do Curso de Verão 2018 do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) com o tema “Nanociências e Nanomateriais”. Curso no qual teve a oportunidade de conhecer melhor o instituto, alguns de seus pesquisadores e as diversas áreas pesquisadas na Unicamp a cerca do tema. O bolsista pode, também, participar de diversas palestras e minicursos, dentre os quais se destacam, para propósito deste projeto, o minicurso de “Dinâmica Molecular Clássica” pelo professor Dr. Alexandre da Fonseca do IFGW e o minicurso “The Octopus code for TD-DFT calculations” pelo professor PhD Umberto de Giovannini do Max Planck Institute, na Alemanha.

7 Apoio e agradecimentos

Gostariamos de agradecer o apoio do CNPq, instituição fomentadora deste projeto. Também gostaríamos de agradecer ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (Cenapad-SP) e ao grupo $(MC)^2$ do IFGW que disponibilizaram os servidores nos quais foram desenvolvidos os cálculos no Gaussian 09 e no Quantum ESPRESSO, respectivamente. Por último, agradecemos aos pesquisadores Carlos Eduardo Silva, Douglas Henrique Pereira e Manoel Barrionuevo, do Instituto de Química da Unicamp, pelo apoio didático e perspectivo no projeto.

8 Anexo

Para avançar no aprendizado do uso do código Q-E, foram feitos alguns cálculos, conhecidos da literatura, que funcionaram com aprendizado e benchmark. Foram estudados o silício, material semicondutor, e o ouro, que apresenta comportamento metálico.

8.1 Silício em rede fcc com base de dois átomos.

Foi feito um estudo da estrutura eletrônica do Si na estrutura do diamante, sua fase mais estável. O valor obtido para o mínimo da curva indica o parâmetro de rede $10.3 a_0$.

A figura 20 mostra o resultado obtido para a estrutura de bandas e a figura 21 mostra o resultado obtido para a DOS do sistema. Ambas indicam o comportamento

semicondutor desta estrutura, uma vez que apresenta um gap de energia entre a ultima banda preenchida e a primeira banda não preenchida , ou ainda, apresenta um gap de densidade de estados logo após a energia de Fermi, sendo este gap pequeno - o gap encontrado foi de aproximadamente 0.7 eV - comparado à isolantes.

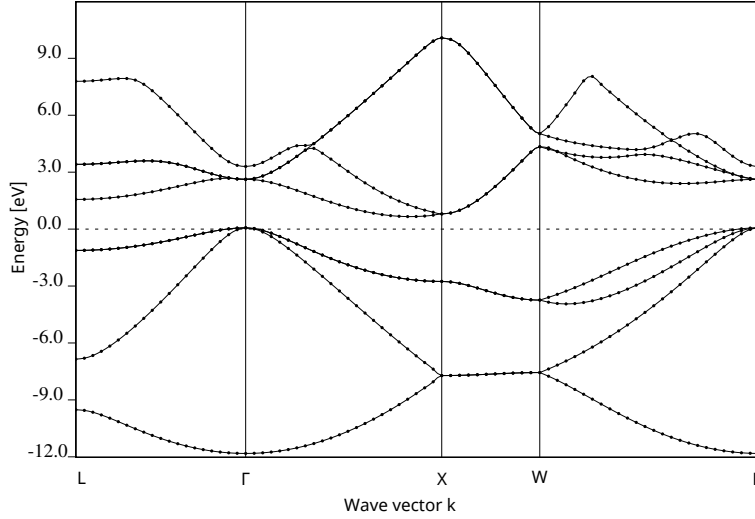


Figura 20: Gráfico de estrutura de bandas para o silício em rede fcc com base de dois átomos.

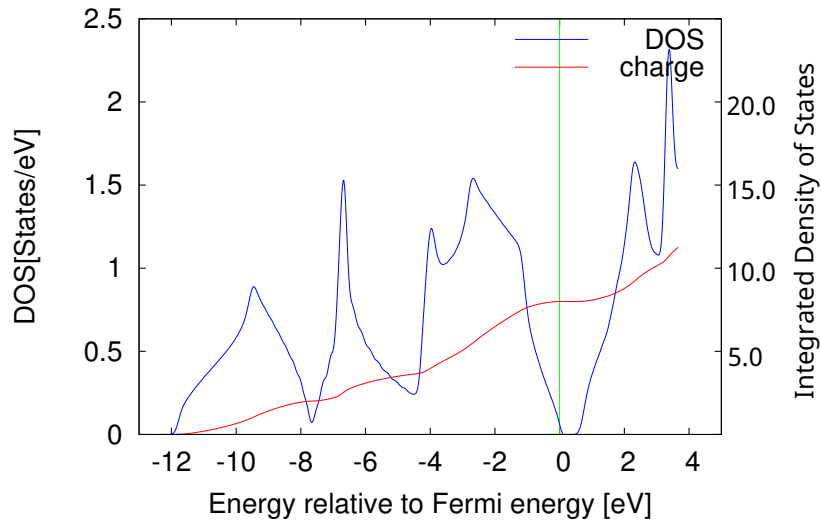


Figura 21: Gráfico de densidade de estados e densidade de estados integrada para o silício em rede fcc com base de dois átomos.

8.2 Ouro em rede fcc

O valor obtido para o mínimo da curva indica o parâmetro de rede $7.9 a_0$.

A figura 22 mostra o resultado obtido para a estrutura de bandas e a figura 23 mostra o resultado obtido para a DOS do sistema.

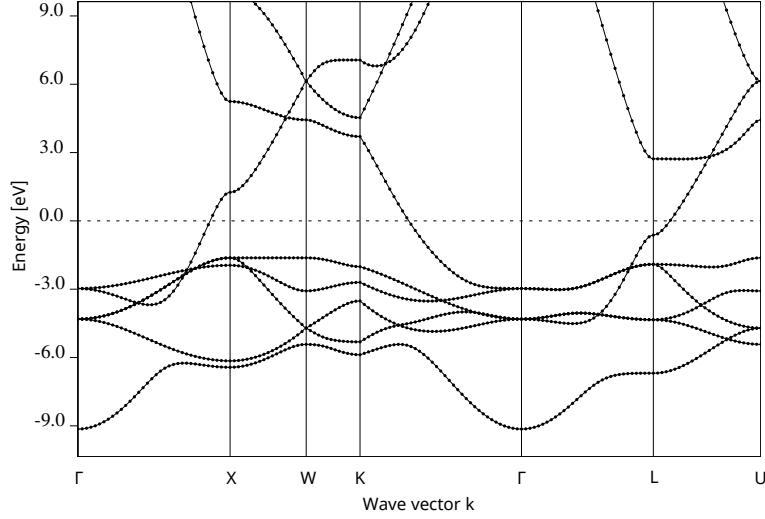


Figura 22: Gráfico de estrutura de bandas para o ouro em rede fcc.

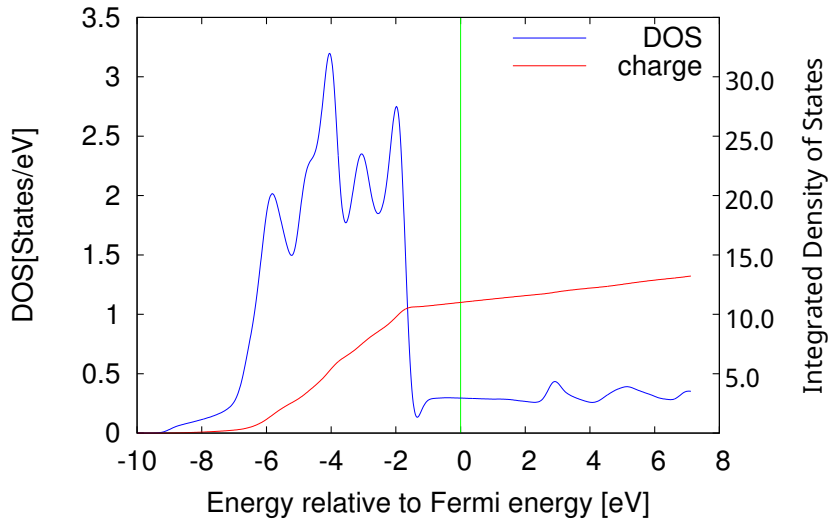


Figura 23: Gráfico de densidade de estados e densidade de estados integrada para o ouro em rede fcc.

Estas figuras indicam o comportamento metálico do ouro e fase fcc, porém, em contraposição com os resultados obtidos para o hidrogênio, as bandas apresentam formatos mais deformados e a DOS não segue um envelope $\sqrt{E_B}$. Este fato decorre de que no ouro não há comportamento de elétron livre.