

Modelitzant la matèria a la nanoescala

En la investigació en els àmbits de la nanociència i la nanotecnologia, les dades simulades generades per la modelització de les propietats de la matèria permeten comprovar les dades experimentals i, a més, aprofundir en el seu coneixement. Aquest article n'explica el procés.

Catalina Coll

Universitat de Barcelona

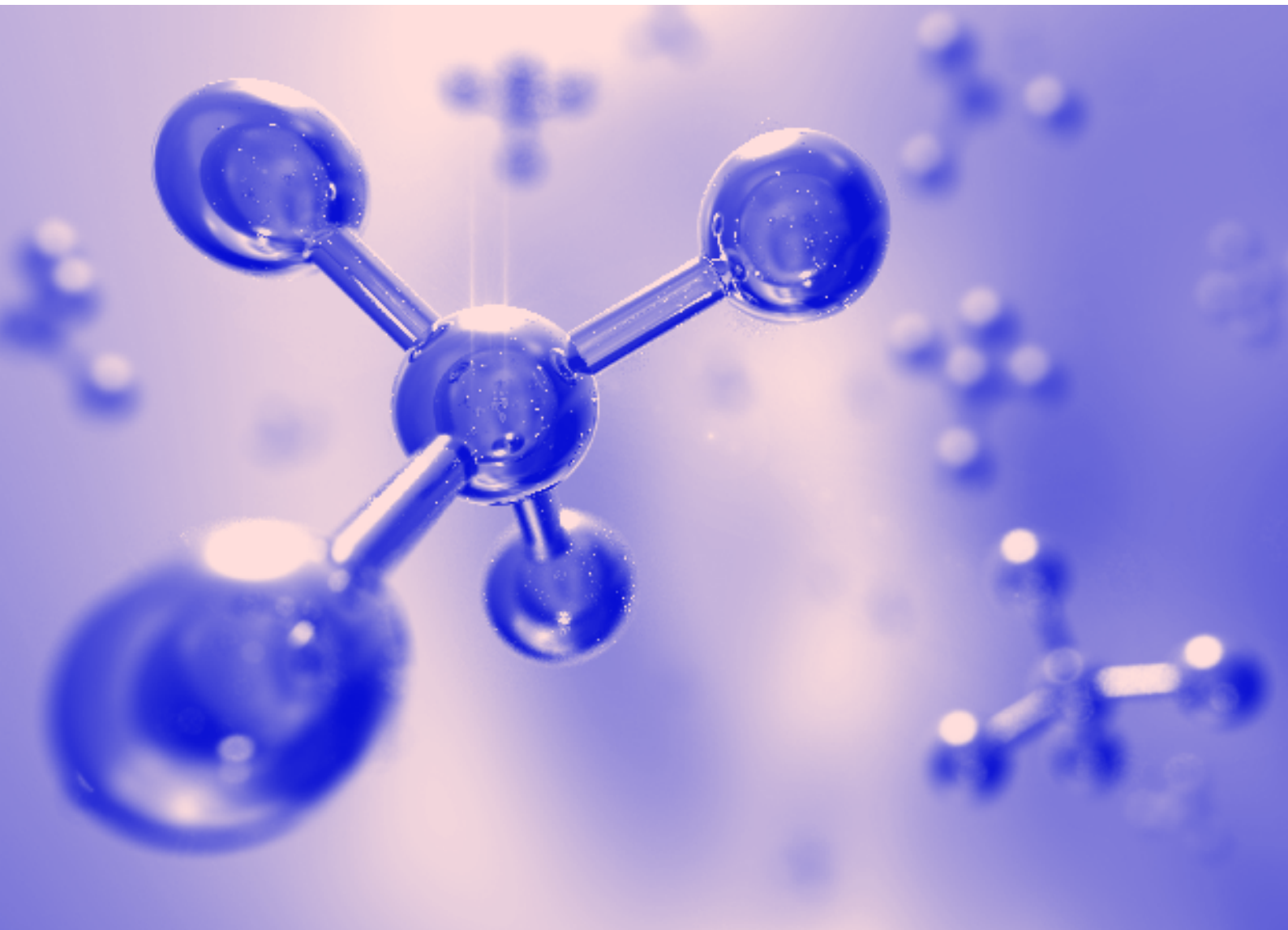
Mentre que en el passat, la ciència dels materials, la física de l'estat sòlid, la mecànica quàntica i la química eren disciplines molt separades, avui dia es fusionen en el camp de la nanociència i la nanotecnologia. Quan la mida de l'objecte es redueix a la nanoescala, els efectes quàntics ja no es poden menysprear, ja que qualsevol canvi en la síntesi pot modificar-ne alhora l'estructura, que exerceix un paper essencial en les propietats del compost.

La modelització s'ha convertit en un pas essencial en la síntesi i la caracterització de materials. El coneixement de l'estructura permet calcular la interacció dels electrons amb qualsevol estructura cristal·lina ben descrita i generar dades simulades comparables amb les dades ex-

perimentals, però no només com a comprovació, sinó per obtenir-ne una visió més profunda.

La interacció dels electrons amb la matèria s'ha de calcular resolent l'equació de Schrödinger dels electrons que interactuen amb la mostra. La mostra, el sistema, es pot considerar com un potencial periòdic.

El primer pas és modelar el sistema, el qual en una primera aproximació es pot considerar com un agregat d'un nombre mínim d'àtoms. Per exemple, una molècula d'aigua consta de tres àtoms, però un nanocluster d'or de 10 Å conté aproximadament 200 àtoms. Tot i així, els àtoms no poden ser considerats esferes sòlides i neutres, i en analit-



Font: Istock Photo.

zar les propietats a la nanoescala s'han de tenir en compte els efectes quàntics, ja que la configuració electrònica de cadascuna d'elles no és menyspreable. Per tant, el problema a resoldre no és gens diferent d'un problema de molts cossos, i la solució consisteix a resoldre l'equació de Schrödinger per al nostre sistema, cosa que no serà una tasca fàcil i requerirà tenir en compte certes consideracions.

L'equació de Schrödinger general presenta una dependència que descriu l'evolució del sistema amb el temps. Tanmateix, algunes solucions es poden deduir assumint diferents aproximacions. Per exemple, si el sistema es pot considerar estacionari, es pot resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps.

Tot i que es pot trobar la solució exacta de l'equació de Schrödinger per a casos petits, per exemple, per a l'àtom d'hidrogen, on el problema es redueix a un problema de dos cossos (una càrrega positiva i una càrrega negativa), resoldre l'equació per a qualsevol sistema cristallí més o menys realista és una missió impossible, ja que hi ha moltes càrregues en joc. Hi ha diferents mètodes que es poden utilitzar per poder resoldre-la, amb diferents nivells d'aproximacions.

Des del començament del desenvolupament de les teories de l'estat sòlid sobre els cristalls, la solució exacta no ha estat la preferida, ni tampoc el mètode Hartree-Fock (HF), el qual funciona per a un baix nombre d'àtoms, és

«Quan la mida de l'objecte es redueix a la nanoescala, els efectes quàntics ja no es poden menysprear.»

a dir, per elements poc pesants. La teoria funcional de la densitat (DFT), així com la dinàmica molecular (MD) han estat les més utilitzades pels casos dels sòlids; tanmateix, no ofereixen la mateixa informació. La MD és adequada per a les interaccions entre un sistema «gran» i un altre sistema «petit» prou proper, per exemple un nanotub de carboni i una gota d'aigua (Werder *et al.*, 2003), o per a l'estudi de materials amorfs (Mazeau i Heux, 2003). Per tractar sòlids reals es necessiten aproximacions addicionals, i la teoria funcional de la densitat compleix tots els requisits, ja que permet definir sistemes amb un cert nombre d'àtoms sense negligir el component quàntic. Tot i així, també és possible treballar amb aproximacions híbrides que combinen MD i DFT.

Per tant, en el cas de voler resoldre l'equació de Schrödinger per a sistemes cristal·lins, s'ha demostrat que la DFT és el mètode més adequat. DFT és un mètode *ab initio* (des de primers principis), és a dir, que considera que els nuclis i els electrons són les partícules bàsiques per descriure esdeveniments a escala subatòmica. Va ser proposat el 1965 per Kohn i Sham (1965) a conseqüència de l'avenç introduït per la presentació de dos teoremes fonamentals per Hohenberg i Kohn (1964). Va significar un canvi en l'enfocament per resoldre l'equació de Schrödinger per a un sistema de molts cossos. La simplificació va consistir a considerar el problema dels n -electrons com un problema de densitat d'electrons. En lloc de tenir n electrons a les tres dimensions de l'espai, tracta d'una densitat tridimensional d'electrons; això redueix dràsticament l'esforç computacional necessari.

D'igual manera que en física quàntica l'estat quàntic està perfectament definit per la funció d'ona en DFT, la densitat electrònica ($\rho(r)$) serà la variable que defineix tot el sistema. Essencialment, $\rho(r)$ és la distribució d'electrons al voltant dels nuclis; els més propers corresponen als electrons del nucli, mentre que els més llunyans es poden identificar com els electrons de valència. Òbviament, si s'integra sobre el volum del sistema, es recuperarà el nombre total d'electrons. Els electrons es consideren independents, no interaccionen entre ells. Per connectar la

densitat electrònica amb el hamiltonià, l'energia externa i la funció d'ona, els teoremes de Hohenberg-Kohn són essencials.

El primer teorema postula que hi ha un potencial extern únic determinat per la densitat d'electrons de l'estat fonamental. Aquest potencial extern és, de fet, la interacció entre l'electró i els nuclis, però s'anomena extern perquè és el detectat des del punt de vista de l'electró.

Considerant la $\rho(r)$ del sistema no-interactiu definit anteriorment, el potencial extern és independent d'aquesta. És a dir, coneixent la densitat d'electrons a un potencial extern donat es defineixen totes les propietats d'estat fonamental del sistema. La densitat d'electrons exercirà el paper principal en el sistema.

El segon teorema proposa la manera de trobar la densitat electrònica. El teorema estableix que $\rho(r)$ es pot trobar gràcies al principi variacional, és a dir, que la densitat electrònica es modifica per tal de minimitzar l'energia total del sistema, el mínim corresponent a l'estat fonamental.

Si considerem ambdues afirmacions es podria representar bé un sistema electrònic; tanmateix, per resoldre el problema real dels n -electrons cal tenir en compte algunes funcionalitats i aproximacions. L'enfocament de Kohn-Sham (KS) suposa que cada electró no interacciona amb els altres i que el sistema es troba en l'estat fonamental; visualment, és semblant a confinar-los en caixes individuals, són a la mateixa posició, però no es produeix cap interacció entre ells.

A partir d'això, l'energia del sistema d'electrons es pot expressar com l'energia dels sistemes (no interactius) d'un electró sota un potencial extern determinat. Cada terme energètic no té la mateixa contribució a l'energia total del sistema: l'energia cinètica representa gairebé la meitat de l'energia total, mentre que Hartree-Fock, l'energia externa i el potencial d'intercanvi, representen l'altra meitat.

«La modelització s'ha convertit en un pas essencial en la síntesi i la caracterització dels materials.»

Tres dels quatre termes d'energia es poden trobar resolent les equacions de Kohn-Sham. Per equacions KS, es coneix l'equació de Schrödinger d'un sistema considerat d'acord amb l'enfocament KS (un sistema no interactiu d'un electró). Així, la solució de l'equació KS serien els orbitals KS que s'utilitzaran per trobar la majoria dels termes d'energia. No obstant això, no és possible resoldre-ho pel terme de correlació d'intercanvi.

Per tant, el punt clau a l'hora de realitzar un càlcul DFT és controlar el terme de correlació d'intercanvi (XC), ja que els altres termes es poden resoldre mitjançant les equacions KS. La XC inclou tots els efectes quàntics del sistema, la qual cosa el fa essencial encara que només correspongui a un 10% de l'energia total, perquè pot induir modificacions importants. La XC es pot expressar com la suma de l'energia d'intercanvi (Ex) i l'energia de correlació (Ec). El terme d'intercanvi representa la transferència d'energia entre electrons del mateix spin i la correlació, l'intercanvi entre electrons de spins oposats.

S'han proposat diverses funcionalitats per aproximar el potencial XC i, al llarg dels anys, la seva popularitat relativa ha experimentat alts i baixos. No obstant això, els més coneguts i utilitzats són els d'aproximació de densitat local (LDA) i aproximació de gradient generalitzat (GGA), la qual cosa no vol dir que siguin els que funcionen amb més precisió. De fet, la precisió depèn molt del sistema analitzat.

Amb els funcionals XC i considerant el sistema com a no-interaccionant, es poden resoldre les equacions KS. La solució de les equacions KS, conegudes com a orbitals KS, s'ha d'aconseguir d'una manera coherent. Els orbitals KS, les densitats d'electrons i el hamiltonià estan fortament relacionats; per tant, s'han de tenir en compte totes les característiques per arribar a la convergència.

Bàsicament, els orbitals KS determinen una densitat electrònica, a partir d'això, es calcula el hamiltonià KS i, després, s'obté una nova densitat electrònica; aquest procés es repeteix fins que convergeix. El criteri de con-

vergència és l'energia mínima aconseguida pel principi variacional.

En resum, els càlculs de DFT s'han de realitzar en un cicle iteratiu autoconsistent. Partint d'una densitat electrònica endevinada i la funció de potencial d'intercanvi de la densitat d'electrons, es pot resoldre el hamiltonià KS del sistema i obtenir els orbitals KS. A partir dels orbitals KS es pot estimar la densitat d'electrons del sistema. Aquest procés es repeteix fins que la diferència entre la nova densitat electrònica i l'estimació inicial és prou petita. Aleshores, s'optimitzen les forces i les posicions atòmiques per tal de minimitzar l'energia del sistema. Per fer-los convergir, cal resoldre el hamiltonià i obtenir nous orbitals. Un cop convergeixen la densitat i les forces, s'acaba el cicle i es poden calcular les propietats.

La forma iterativa de trobar la densitat electrònica suposa un gran cost de temps de càlcul per a estructures complexes, però s'estan desenvolupant mètodes híbrids que ho faciliten. En qualsevol cas, el DFT és una opció per resoldre l'equació de Schrödinger per a materials nanoestructurats. ●

Bibliografia

- Hohenberg, P. i Kohn, W. 1964. «Inhomogeneous electron gas». *Physical Review*, 136. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Kohn, W. i Sham, L. J. 1965. «Self-consistent equations including exchange and correlation effects». *Physical Review*, 140. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Mazeau, K. i Heux, L. 2003. «Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose». *J. Phys. Chem. B*. <https://doi.org/10.1021/jp0219395>.
- Werder, T., Walther, J. H., Jaffe, R. L., Halicioglu, T. i Koumoutsakos, P. 2003. «On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes». *J. Phys. Chem. B*. <https://doi.org/10.1021/jp0268112>.