



Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e
Sólidos – PGF5360 e 4305360

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Teoria do Funcional da Densidade



A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a partir de meados do século passado, tornou-se um importante método para o estudo das propriedades físicas de sistemas complexos que contém muitos átomos. O tratamento quântico de sistemas de muitas partículas, historicamente, em meados dos anos 1950 era feito por métodos *ab initio* padrões, tais como o método de Hartree-Fock (HF).

No método HF a função de onda multieletrônica é representada por uma soma antissimetrizada de produtos de funções de onda de um elétron através de um determinante de Slater, que leva em consideração o fato de os elétrons serem férmions e indistinguíveis, ou seja, considera que a função de onda total seja antissimétrica quando ocorre a troca de posição de dois elétrons. Esta imposição leva ao aparecimento de um termo no hamiltoniano do sistema, denominado termo de troca (exchange), e as equações a serem resolvidas são chamadas de equações de Hartree-Fock. Nesta aproximação, a expressão geral para o termo de exchange é obtida exatamente. Porém, o termo de correlação eletrônica não está presente.



Teoria do Funcional da Densidade



O esquema abordado pela DFT é moderno e poderoso e é baseado na densidade eletrônica do sistema, e não nas funções de onda dos elétrons, e são levados em conta tanto as interações de exchange como as de correlação. A densidade eletrônica como variável central já havia sido utilizada na teoria de Thomas e Fermi (TF), onde a descrição dos átomos é efetuada através da energia como um funcional da densidade, estabelecendo uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema.

A vantagem da DFT sobre os métodos *ab initio* baseados na função de onda é que a velocidade computacional é maior e o espaço usado em memória é menor, pois um sistema que possui N elétrons necessita ser descrito, com a DFT, em termos de três variáveis, enquanto que os métodos que utilizam a função de onda necessitam de $3N$ variáveis.

A DFT, a priori, é uma teoria exata, onde a abordagem para resolver o sistema de elétrons interagentes é o de mapeá-lo através de um sistema efetivo não interagente, com a mesma densidade total do problema de muitos corpos, e baseia-se nos dois teoremas enunciados por Hohenberg e Kohn em 1964. A partir destes teoremas, Kohn e Sham, a fim de resolver o problema de achar o funcional exato para descrever a energia cinética eletrônica, desenvolveram um método que leva às equações auto-consistentes de Kohn-Sham, onde aparecem os termos das energias de exchange e de correlação.

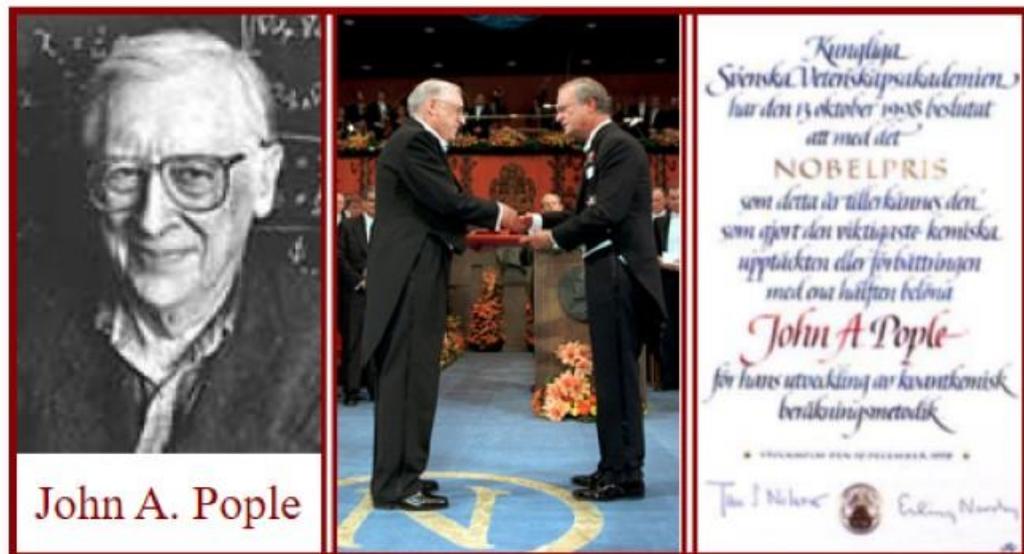


Teoria do Funcional da Densidade



O mundo da “Função de Onda”

Problema variacional de dimensão $3N$



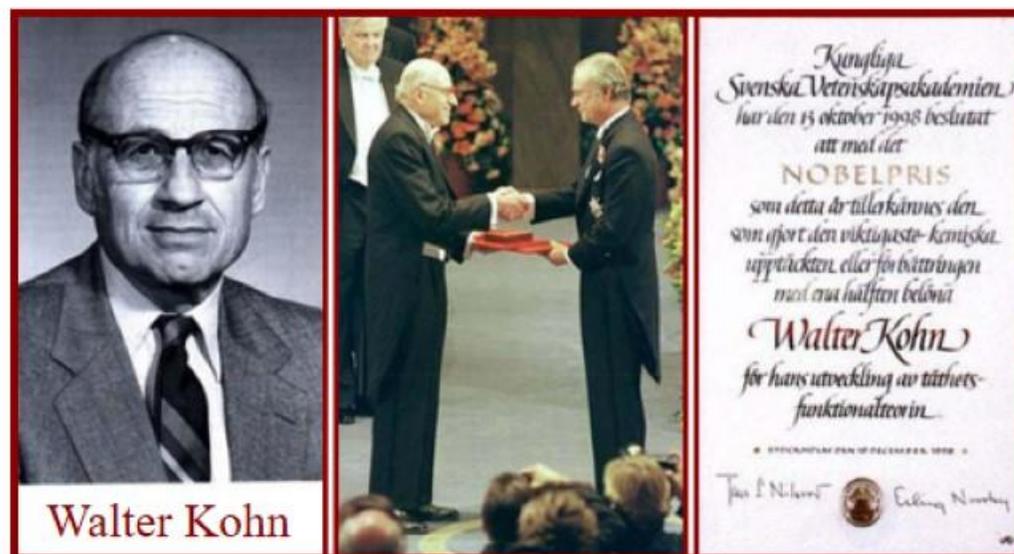
John A. Pople



John A. Pople - Nobel Price
1998 - Chemistry

O mundo da “Densidade”

Problema variacional de dimensão 3



Walter Kohn



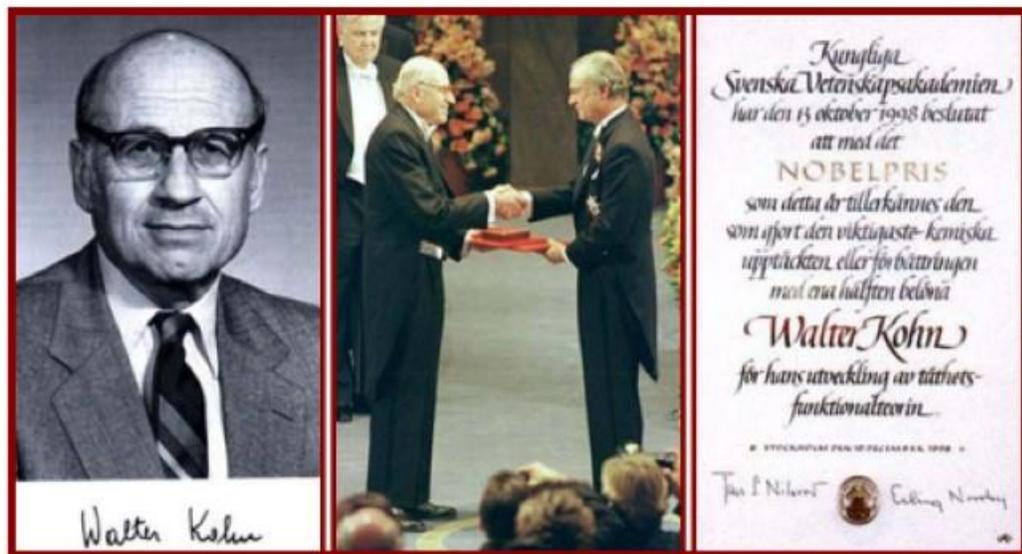
Walter Kohn - Nobel Price
1998 - Chemistry



Teoria do Funcional da Densidade



Walter Kohn - Nobel Price 1998 - Chemistry



Essência da DFT pode ser resumida através de duas frases contidas nos dois artigos que deram origem à ela:

- Every observable quantity of a quantum system can be calculated from the density of the system ALONE (Hohenberg and Kohn, 1964).
- The density of particles interacting with each other can be calculated as the density of an auxiliary system of non-interacting particles (Kohn and Sham, 1965)

“Self-consistent equations including exchange and correlation effects”

W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

Literal quote from Kohn and Sham's paper:

“...We do not expect an accurate description of chemical binding.”



Teoria do Funcional da Densidade

A ideia básica da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) surgiu da hipótese formulada por Hohenberg e Kohn de que o conhecimento da densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, para qualquer sistema eletrônico, determina univocamente a energia do sistema.

A determinação das propriedades eletrônicas de um sistema através da solução da equação de Schrödinger são efetuadas em termos da função de onda multieletrônica $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Consideremos um sistema de elétrons que se move sob a influência de um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. O operador hamiltoniano do sistema é a soma dos operadores energia cinética \hat{T} , energia interna \hat{U} e energia externa \hat{V}_{ext}

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ext}, \text{ sendo } \hat{V}_{ext} = \int v_{ext}(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

Sejam:

$\Rightarrow |G\rangle$ o estado fundamental, não degenerado, do sistema

$\Rightarrow \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r})$ a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do sistema

- Conhecido o potencial externo $v_{ext}(\vec{r}) \rightarrow$ equação de Schrödinger pode ser resolvida $\rightarrow |G\rangle$ pode ser determinado
- Conhecido $|G\rangle \rightarrow \Psi(\vec{r})$ pode ser determinado \rightarrow a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental fica definida

\Downarrow
 é um funcional do potencial externo $v_{ext}(\vec{r}) \Rightarrow \rho = \rho[v_{ext}(\vec{r})]$

\Rightarrow Não é óbvio que o potencial externo é um funcional da densidade $\Rightarrow v_{ext} = v_{ext}[\rho(\vec{r})]$

O primeiro teorema de HK prova a existência desse funcional



Teoria do Funcional da Densidade



Teoremas de Hohenberg-Kohn

Primeiro Teorema de HK: A densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, na presença de um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, determina este potencial univocamente, a menos de uma constante aditiva, ou seja, o potencial externo é um funcional da densidade $v_{ext}[\rho(\vec{r})]$.

Consequência:

- ⇒ hamiltoniano fica totalmente determinado, a menos de um deslocamento constante na energia
- ⇒ ficam também totalmente determinadas as funções de onda multieletrônicas para todos os estados
- ⇒ todas as propriedades do sistema ficam determinadas pela densidade de elétrons do estado fundamental

Primeiro teorema ⇒ a densidade determina univocamente o potencial externo a que os elétrons estão sujeitos, a menos de uma constante aditiva ⇒ \exists correspondência biunívoca entre $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$

Se estado fundamental degenerado → teorema se refere a qualquer densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental.



Teoria do Funcional da Densidade



Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

A prova do primeiro teorema de HK é simples e é feita por redução ao absurdo:

- Suponhamos que dois potenciais externos diferentes $v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \neq v_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ sejam determinados pela mesma densidade, tal que $\rho^{(1)}(\vec{r}) = \rho^{(2)}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$.
- Sejam os operadores $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ e $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ definidos, respectivamente, por

$$\hat{V}_{ext}^{(1)} = \int v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$
$$\hat{V}_{ext}^{(2)} = \int v_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Neste caso, estão univocamente determinados os operadores hamiltonianos, os respectivos autoestados fundamentais e as respectivas autoenergias:

hamiltoniano	autoestado	autoenergia
$\hat{H}^{(1)} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ext}^{(1)}$	$ G^{(1)}\rangle$	E_1
$\hat{H}^{(2)} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ext}^{(2)}$	$ G^{(2)}\rangle$	E_2



Teoria do Funcional da Densidade

Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

Pelo princípio de mínimo de Rayleigh-Ritz, para o estado fundamental $|G^{(1)}\rangle$, sabemos que devemos ter

$$E_1 = \langle G^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | G^{(1)} \rangle < \langle G^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | G^{(2)} \rangle = \langle G^{(2)} | \hat{H}_0 + \hat{V}_{ext}^{(1)} | G^{(2)} \rangle$$

↓ somando e subtraindo $\hat{V}_{ext}^{(2)}$

$$E_1 < \langle G^{(2)} | \hat{H}_0 + \hat{V}_{ext}^{(1)} + \hat{V}_{ext}^{(2)} - \hat{V}_{ext}^{(2)} | G^{(2)} \rangle = \langle G^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | G^{(2)} \rangle + \langle G^{(2)} | \hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)} | G^{(2)} \rangle$$



$$E_1 < E_2 + \int [v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - v_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Da mesma maneira, pelo princípio de mínimo de Rayleigh-Ritz, para o estado fundamental $|G^{(2)}\rangle$ devemos ter

$$E_2 = \langle G^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | G^{(2)} \rangle < \langle G^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | G^{(1)} \rangle = \langle G^{(1)} | \hat{H}_0 + \hat{V}_{ext}^{(2)} | G^{(1)} \rangle$$

↓ somando e subtraindo $\hat{V}_{ext}^{(1)}$

$$E_2 < \langle G^{(1)} | \hat{H}_0 + \hat{V}_{ext}^{(2)} + \hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(1)} | G^{(1)} \rangle = \langle G^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | G^{(1)} \rangle + \langle G^{(1)} | \hat{V}_{ext}^{(2)} - \hat{V}_{ext}^{(1)} | G^{(1)} \rangle$$

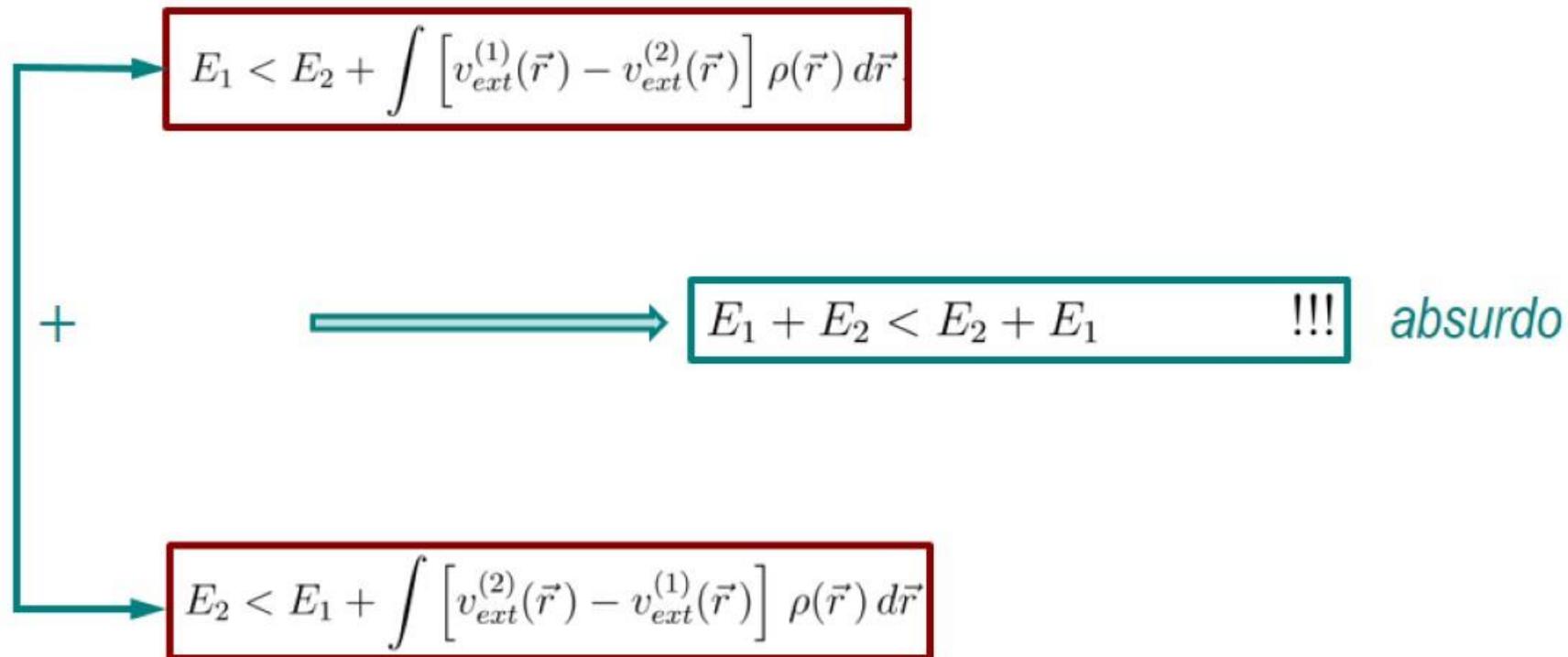


$$E_2 < E_1 + \int [v_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - v_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$



Teoria do Funcional da Densidade

Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn





Teoria do Funcional da Densidade



Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

$$\implies \boxed{E_1 + E_2 < E_2 + E_1} \quad !!! \quad \textit{absurdo}$$

Conclusão por redução ao absurdo \implies não existe a possibilidade de um segundo potencial $v_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ diferente de $v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + \text{constante}$, dar origem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$.

Fica assegurado que $v_{ext}(\vec{r})$ é, a menos de uma constante aditiva, um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$ e, portanto, o conhecimento da densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de um sistema determina, de maneira unívoca, o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva, como também todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema.



Teoria do Funcional da Densidade



Teoremas de Hohenberg-Kohn

Segundo teorema de HK: Pode-se definir um funcional universal para a energia $E[\rho(\vec{r})]$ em termos da densidade do sistema. A energia exata do estado fundamental é o valor mínimo deste funcional, para qualquer potencial externo específico $v_{ext}(\vec{r})$, e a densidade $\rho(\vec{r})$ que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental do sistema eletrônico.

Este teorema diz que o funcional energia $E[\rho(\vec{r})]$ é suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental. O funcional energia de Hohenberg-Kohn é

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]$$

e é mínimo se a densidade $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental do sistema em um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$.

O funcional universal $F[\rho(\vec{r})]$ é independente de $v_{ext}(\vec{r})$ e inclui todas as energias internas, cinética e potenciais, do sistema de elétrons interagentes, sendo definido como:

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle G | \hat{H}_0 | G \rangle = \langle G | \hat{T} + \hat{U} | G \rangle = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})]$$

⇒ A densidade $\rho(\vec{r})$ determina também o número total N de elétrons do sistema ⇒ $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$

o conhecimento de $\rho(\vec{r})$ permite que o hamiltoniano seja determinado e, implicitamente, todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema



Teoria do Funcional da Densidade



Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Para provar o segundo teorema de HK, vamos considerar um sistema cuja densidade do estado fundamental seja $\rho^{(1)}(\vec{r})$, correspondente ao potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Portanto, o funcional energia de Hohenberg-Kohn é o valor esperado do hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$ no estado fundamental único $|G^{(1)}\rangle$:

$$E_1 = \langle G^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | G^{(1)} \rangle$$

Agora vamos considerar uma densidade $\rho^{(2)}(\vec{r})$ diferente, que corresponde necessariamente a um estado $|G^{(2)}\rangle$. A energia E_2 desse estado é necessariamente maior que E_1 pois

$$E_1 = \langle G^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | G^{(1)} \rangle < \langle G^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | G^{(2)} \rangle = E_2$$

Portanto, a energia obtida através da equação $\implies E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]$

avaliada para a *densidade correta* $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental é realmente menor que o valor dessa expressão para qualquer outra densidade.

- \implies Se o funcional de HK for conhecido, então é possível obter a densidade e a energia exatas do estado fundamental
- \implies Esse funcional determina apenas as propriedades do estado fundamental, não fornecendo nenhuma informação sobre estados excitados.

Para um determinado potencial $v_{ext}(\vec{r})$, o funcional $E[\rho(\vec{r})]$ adquire o seu valor mínimo se a densidade $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental

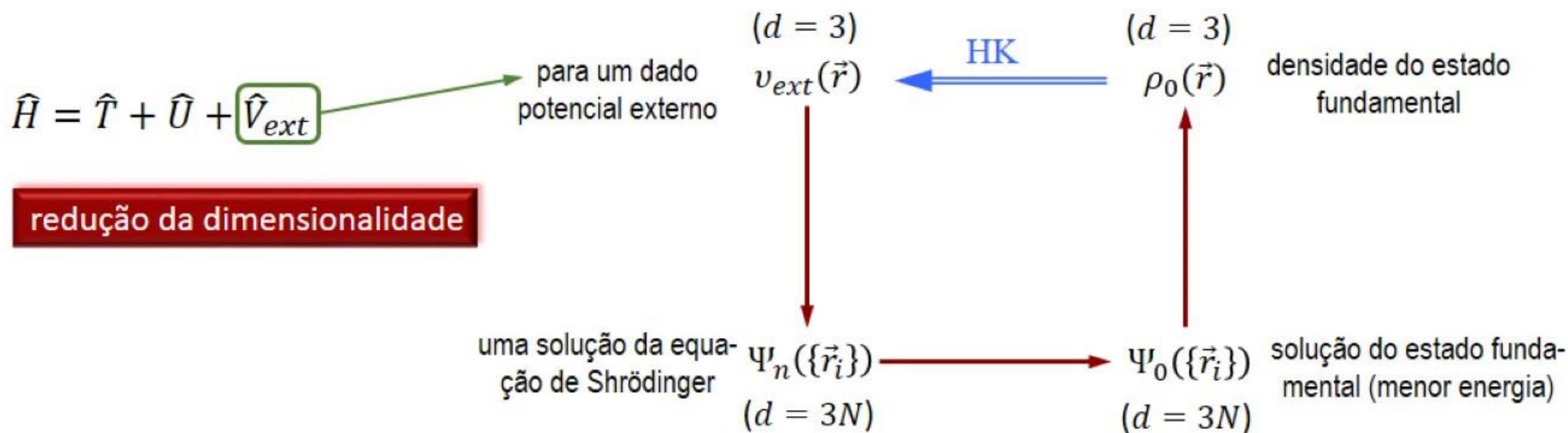


Teoria do Funcional da Densidade



Hohenberg e Kohn (1964)

DFT como teoria exata de muitos corpos



Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas vermelhas denotam a solução usual da equação de Schrödinger, onde o potencial $v_{ext}(\vec{r})$ determina todos os estados do sistema $\Psi_n(\{\vec{r}_i\})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\{\vec{r}_i\})$ e a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. A seta azul marcada como "HK" denota o teorema de Hohenberg-Kohn, que completa o círculo.



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Atualmente, a Teoria do Funcional da Densidade é o método mais usado para cálculos de estrutura eletrônica devido à abordagem proposta por Kohn e Sham, que, em princípio, leva a cálculos exatos de propriedades de sistemas de muitos corpos usando métodos de partículas independentes possibilitando, na prática, formulações aproximadas que se mostraram muito bem sucedidas.

A partir do formalismo de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham (1965) obtiveram um conjunto de equações auto-consistentes que tornaram a Teoria do Funcional da Densidade uma ferramenta prática para a obtenção das propriedades eletrônicas de sistemas físicos e químicos.

Como visto, o formalismo do funcional da densidade é baseado no teorema que diz que a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, na presença de um potencial externo, determina este potencial univocamente, ou seja, o potencial externo é um funcional dessa densidade, e no fato de que existe um funcional energia, dessa densidade, que é mínimo (energia do estado fundamental), quando essa densidade for a densidade correta de um gás inhomogêneo de elétrons interagentes em um potencial externo. O funcional energia total do sistema eletrônico é

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + F[\rho(\vec{r})].$$

Como $T[\rho(\vec{r})]$ e $U[\rho(\vec{r})]$ não dependem do potencial externo, o funcional energia fica escrito em termos de $F[\rho(\vec{r})]$, que é um funcional universal, pois não depende do sistema estudado.



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Apesar de $F[\rho(\vec{r})]$ não possuir uma forma analítica conhecida, os teoremas de HK garantem que ele é um funcional da densidade. Kohn e Sham propuseram uma forma para este funcional, o qual denominamos $F_{KS}[\rho(\vec{r})]$, tratando o sistema de partículas interagentes em termos de um sistema auxiliar de partículas não interagentes, mas com a mesma densidade eletrônica do sistema real, escrevendo

$$F_{KS}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

$V_H[\rho(\vec{r})]$ → termo de Hartree que define as interações elétron-elétron puramente coulombianas

funcional energia cinética de um sistema de partículas **não interagentes** com densidade $\rho(\vec{r})$

funcional energia de exchange e correlação
⇒ engloba
 $V[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$ e
 $T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]$

Assim, o funcional energia total do sistema fica dado pela expressão

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

que é formalmente exata, mas o funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é desconhecido.

Se $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ for ignorado, o conteúdo físico da teoria se torna idêntico ao da aproximação de Hartree.



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Utilizando o segundo teorema de HK temos que a correta densidade para o estado fundamental é a que minimiza o funcional energia total do sistema, juntamente com a restrição de que o número total N de elétrons, expresso por

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r},$$

se mantenha constante, introduz um princípio estacionário para o funcional. Podemos, com este princípio, deduzir as *equações de KS*, onde as interações entre as partículas do sistema original de muitas partículas são levadas em conta, em princípio exatamente, através de um potencial local de partícula única. Sendo ε um multiplicador de Lagrange, a condição de mínimo é obtida por meio de

$$\delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \varepsilon \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0.$$



$$\delta \left\{ \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \varepsilon \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0.$$



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Explicitando, separadamente, a variação de cada um dos termos da equação, temos:

$$\begin{aligned}\delta \left\{ \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} &= \int v_{ext}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}; \\ \delta \left\{ \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right\} &= 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r}; \\ \delta T_s[\rho(\vec{r})] &= \int \left[\frac{\delta T_s}{\delta\rho} \right] \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}; \\ \delta E_{xc}[\rho(\vec{r})] &= \int \left[\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \right] \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}; \\ \delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} &= \int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}.\end{aligned}$$



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

A condição de mínimo fica

$$\int d\vec{r} \left\{ v_{ext}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \varepsilon \right\} \delta \rho(\vec{r}) = 0$$

Para encontrarmos as equações de KS devemos, neste ponto, expressar a densidade eletrônica do sistema de N elétrons em termos de um conjunto de N funções ortonormais $\{\phi_k(\vec{r})\}$, de modo que a densidade do sistema auxiliar é dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}).$$

Assim, no processo variacional, podemos substituir a variação em $\rho(\vec{r})$ por variações nas funções $\phi_k^*(\vec{r})$ ou $\phi_k(\vec{r})$. Escolhendo variações em $\phi_k^*(\vec{r})$ temos que $\delta \rho(\vec{r}) = [\delta \phi_k^*(\vec{r})] \phi_k(\vec{r})$.

No caso do sistema auxiliar de elétrons **não interagentes**, o funcional energia cinética também pode ser expresso em termos do conjunto das N funções ortonormais, tal que

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{k=1}^N \int \nabla \phi_k^*(\vec{r}) \cdot \nabla \phi_k(\vec{r}) d\vec{r}.$$



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

A variação no funcional energia cinética fica:

$$\begin{aligned}\delta T_s[\rho(\vec{r})] &= \int \nabla [\delta\phi_k^*(\vec{r})] \cdot \nabla \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int \nabla \cdot [\delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla \phi_k(\vec{r})] d\vec{r} - \int \delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \underbrace{\int \delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla \phi_k(\vec{r}) d\vec{S}}_{=0} - \int \delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r}.\end{aligned}$$

→ é nula porque ou ϕ_k é nula no infinito ou temos condições periódicas de contorno

utilizando a definição de derivadas funcionais e sabendo que $\delta\rho/\delta\phi_k^* = \phi_k$, temos que

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\phi_k^*} = -\nabla^2 \phi_k(\vec{r}) \implies \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} = -\frac{\nabla^2 \phi_k(\vec{r})}{\phi_k(\vec{r})}.$$



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

$$\int d\vec{r} \left\{ v_{ext}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \varepsilon \right\} \delta \rho(\vec{r}) = 0$$

$[\delta \phi_k^*(\vec{r})] \phi_k(\vec{r})$

$$\int d\vec{r} \left\{ v_{ext}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\nabla^2 \phi_k(\vec{r})}{\phi_k(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \varepsilon \right\} \delta \phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) = 0$$

Equações de Kohn-Sham (em unidades atômicas, energias em Rydberg)

$v_{ef}(\vec{r})$ energia potencial efetiva

$$\hat{H}_{KS} \phi_k(\vec{r}) = \left\{ -\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right\} \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

energia potencial externa
devida aos núcleos

energia potencial de Hartree

$$v_H(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

energia de exchange-correlação

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$



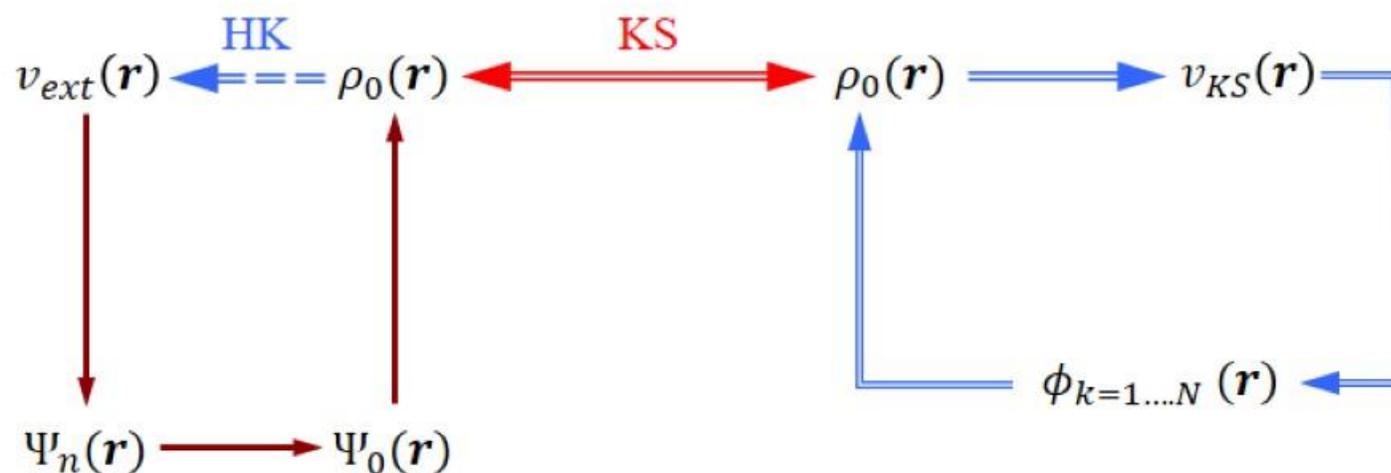
Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

\hat{H}_{KS} contém o termo usual de energia cinética e um potencial efetivo local agindo sobre os elétrons

A solução das equações independentes de KS determinam todas as propriedades do sistema de muitos corpos





Teoria do Funcional da Densidade

Equações de Kohn e Sham

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r})$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

$$\text{varia } \rho \longrightarrow \delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \varepsilon \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0$$

$$\left\{ -\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right\} \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

Equações de Kohn-Sham de um elétron



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

A teoria do funcional da densidade relaciona um sistema de elétrons interagentes (muitas partículas) com um de elétrons não interagentes (partícula única) que possua a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ no estado fundamental, ambos sistemas sujeitos ao mesmo potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. *Estas equações são muito semelhantes às equações de Hartree, mas contém o termo $v_{xc}(\vec{r})$, que representa o potencial de exchange mais o de correlação, os quais derivam do funcional energia de exchange e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. O termo de exchange e correlação contém todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree e, portanto, as equações de KS são exatas.*

A atribuição de qualquer significado físico às funções de onda $\phi_k(\vec{r})$ e aos autovalores ε_k deve ser feita de modo judicioso. No entanto, todos os ε_k e $\phi_k(\vec{r})$ possuem um valor semi-quantitativo, pois, diferentemente daqueles obtidos pelos métodos do tipo HF, contêm os efeitos de exchange e correlação e são consistentes com a densidade física exata $\rho(\vec{r})$. Os auto-valores podem ser interpretados como meros multiplicadores de Lagrange ou como aproximações de ordem zero para a obtenção dos espectros de energia. As auto-funções obtidas pela solução das equações de KS podem ser interpretadas ou como funções auxiliares para a obtenção das densidades fundamentais dos sistemas ou como aproximações de ordem zero para as funções das quase-partículas.

Para se obter os estados eletrônicos de um sistema, através da utilização das equações de KS, encontramos dois problemas:

- (I) Como tanto $v_H(\vec{r})$ como $v_{xc}(\vec{r})$ dependem de $\rho(\vec{r})$, que, por sua vez, depende de $v_{ef}(\vec{r})$, as equações de KS devem ser resolvidas de maneira autoconsistente;
- (II) Deve-se tomar uma forma aproximada para o funcional energia de exchange e correlação pois, na prática, para a maior parte das densidades, ele não é conhecido exatamente.



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

O primeiro destes problemas é superado, hoje em dia, de maneira trivial, até o grau de precisão desejado, utilizando-se um processo autoconsistente, como o proposto por Hartree. Este tipo de procedimento tem início com a escolha de uma densidade tentativa $\rho_1(\vec{r})$, que é utilizada para se obter a correspondente energia potencial $v_{ef}(\vec{r})$, utilizando-se a equação diferencial de Poisson para obter o potencial de Hartree. Com isso, constrói-se o hamiltoniano de Kohn-Sham \hat{H}_{KS_1} , para uma configuração fixa dos íons, e o problema de auto-valores é resolvido, gerando-se um novo conjunto de auto-funções ϕ_k , que é utilizado para se obter uma nova densidade eletrônica $\rho_2(\vec{r})$. Uma mistura adequada desta nova densidade $\rho_2(\vec{r})$ com a antiga $\rho_1(\vec{r})$ é usada para construir o próximo hamiltoniano \hat{H}_{KS_2} , que resultará na próxima densidade $\rho_3(\vec{r})$, e assim por diante. Este procedimento é repetido até que as densidades obtidas em dois ciclos consecutivos sejam iguais, dentro de um critério pré-estabelecido. Esta densidade final $\rho_0(\vec{r})$ é então assumida ser a densidade correta, do estado fundamental do sistema, a qual permite obter suas propriedades. Com o conhecimento de $\rho_0(\vec{r})$ e o auxílio das equações de KS pode-se calcular a energia total do sistema da seguinte forma:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \int \rho_0(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + 2 \iint \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc},$$

em que a energia de um sistema de partículas não interagentes é identificada como $\sum_{i=1}^N \varepsilon_i$.

Essa equação nos diz que E_0 , energia total do estado fundamental do sistema eletrônico, para uma configuração fixa dos íons, não é simplesmente a soma dos autovalores ε_k .

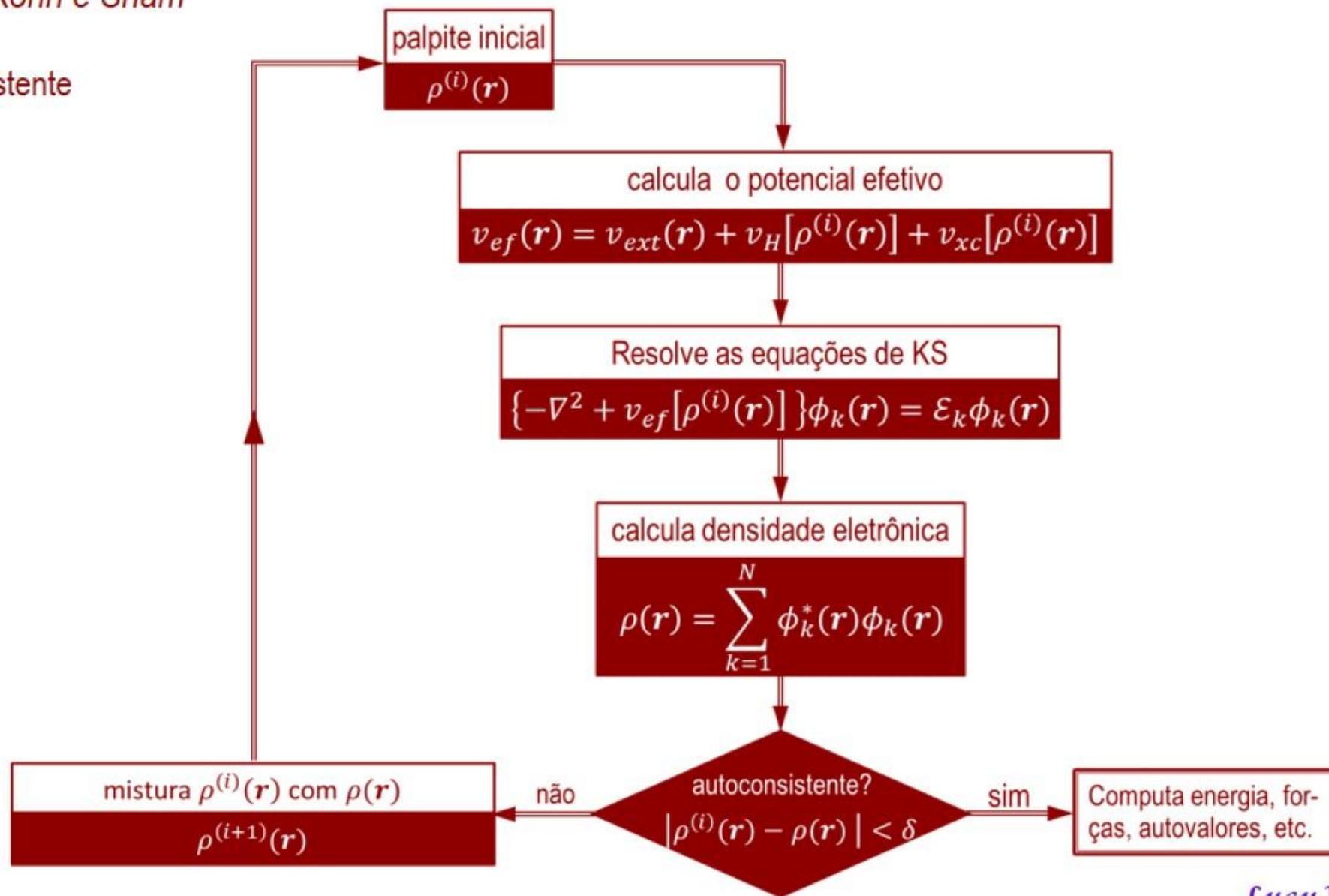


Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Processo autoconsistente





Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Para sistemas onde são considerados os efeitos de polarização de spin, a DFT é generalizada para levar em conta estes efeitos de modo que a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ é decomposta em duas parcelas, a densidade $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ dos elétrons com spin-up e a densidade $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dos elétrons com spin-down, de modo que

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}).$$

O teorema de Hohenberg-Kohn é generalizado e a energia total do estado fundamental é um funcional variacional das duas densidades de spin, dado por:

$$E[\rho(\vec{r})] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_{ext}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}],$$

sendo que o termo de Hartree $V_H[\rho(\vec{r})]$ é um funcional da densidade total, enquanto que os outros termos são funcionais das duas densidades parciais de spin. Neste caso, as equações de Kohn-Sham são expressas por

$$\hat{H}_{KS}\phi_{k,\alpha}(\vec{r}) = \varepsilon_{k,\alpha}\phi_{k,\alpha}(\vec{r}),$$

em que α é o índice de spin e a densidade do sistema de N elétrons fica expressa por

$$\rho_{k,\alpha}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \phi_{k,\alpha}^*(\vec{r})\phi_{k,\alpha}(\vec{r}),$$

e o potencial de exchange-correlação deve ser obtido da derivada funcional

$$v_{xc,\alpha} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r})}.$$



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Os dois conjuntos de equações acopladas de KS com polarização de spin, um para cada densidade de spin, são resolvidas autoconsistentemente, gerando um conjunto separado de orbitais de KS para cada uma das duas componentes de spin. Devido aos graus de liberdade contidos na densidade de spin, as equações spin-polarizadas de Kohn-Sham frequentemente tem múltiplas soluções autoconsistentes que correspondem a diferentes configurações de spin, sendo muito exaustivo determinar qual destas é o estado fundamental (estado de mais baixa energia). Usando o esquema de KS, tanto para sistemas sem efeitos de polarização de spin como para sistemas spin-polarizados, é possível também utilizar-se correções relativísticas, onde a equação que corresponde á equação de Schrödinger, neste caso, é substituída pela equação de Dirac. O esquema escalar relativístico, frequentemente usado, descreve a principal contração ou expansão de vários orbitais (devido às correções de Darwin). Neste caso, o acoplamento spin-órbita é adicionado, se necessário, por teoria de perturbação.

A solução para o segundo problema, correspondente ao não conhecimento de uma forma exata para o funcional energia de exchange e correlação, não é trivial mas, atualmente, existem várias aproximações para este termo. A aproximação mais comum, e prática, é a chamada aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*). Nesta aproximação supõe-se que a contribuição do termo de exchange-correlação de um volume infinitesimal seja dependente apenas da densidade local daquele volume. Apesar de simples, ela fornece resultados satisfatórios para uma grande variedade de sistemas, sendo amplamente utilizada na física da matéria condensada. No entanto, em alguns casos, a aproximação LDA não descreve muito bem os sistemas e o passo seguinte foi fazer com que a contribuição de exchange-correlação de todo o volume infinitesimal não dependesse apenas da densidade local daquele volume, mas também da densidade nos volumes vizinhos, ou seja, incluindo a dependência do gradiente da densidade. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).