



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



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

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

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

$$\delta \left\{ \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \int v_{ext}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r};$$

$$\delta \left\{ \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right\} = 2 \iint \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r};$$

$$\delta T_s[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta T_s}{\delta \rho} \right] \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r};$$

$$\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r};$$

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}.$$

condição de mínimo

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



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

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

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

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

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

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{k=1}^N \int \nabla \phi_k^*(\vec{r}) \cdot \nabla \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{u.a.} \Rightarrow \text{energia em Rydberg})$$



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

A variação no funcional energia cinética fica:

$$\begin{aligned}
\delta T_s[\rho(\vec{r})] &= \int \nabla [\delta\phi_k^*(\vec{r})] \cdot \nabla \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{identidade: } \nabla \cdot (\phi \nabla \psi) = \phi \nabla^2 \psi + \nabla \cdot \phi \nabla \cdot \psi \\
&= \int \nabla \cdot [\delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla \phi_k(\vec{r})] d\vec{r} - \int \delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} \\
&\quad \text{Teorema de Gauss} \\
&= \underbrace{\int \delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla \phi_k(\vec{r}) d\vec{S}}_{=0} - \int \delta\phi_k^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r}. \\
&\quad \text{é nula porque ou } \phi_k \text{ é nula no infinito ou temos condições periódicas de contorno}
\end{aligned}$$

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

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

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

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

\Rightarrow como a variação é arbitrária, o integrando deve ser nulo, levando às Equações de Kohn-Sham (u.a. \Rightarrow energia em Rydberg):

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

energia potencial externa
devida aos núcleos

energia potencial de Hartree

energia de exchange-correlação

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

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



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

- **DFT – HK – KS:** sistema de elétrons interagentes (muitas partículas) \Leftrightarrow sistema de elétrons não interagentes (partícula única) que possua a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ no estado fundamental, ambos sujeitos ao mesmo potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$
- **Equações de KS:** 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, que derivam do funcional energia de exchange e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$
- **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.

Autofunções $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ e autovalores $\varepsilon_{\vec{k}}$ da equações de KS

Todas as $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ e todos os $\varepsilon_{\vec{k}}$ possuem um valor semi-quantitativo \Rightarrow diferentemente dos obtidos pelos métodos do tipo HF, eles contém os efeitos de exchange e correlação e são consistentes com a densidade física exata $\rho(\vec{r})$.

- \Rightarrow **autovalores $\varepsilon_{\vec{k}}$:** podem ser interpretados como aproximações de ordem zero para obtenção dos espectros de energia
- \Rightarrow **autofunções $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$:** podem ser interpretadas ou como funções auxiliares para a obtenção da densidade do estado fundamental dos sistemas ou como aproximações de ordem zero para as funções das quase-partículas.



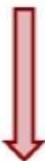
Teoria do Funcional da Densidade



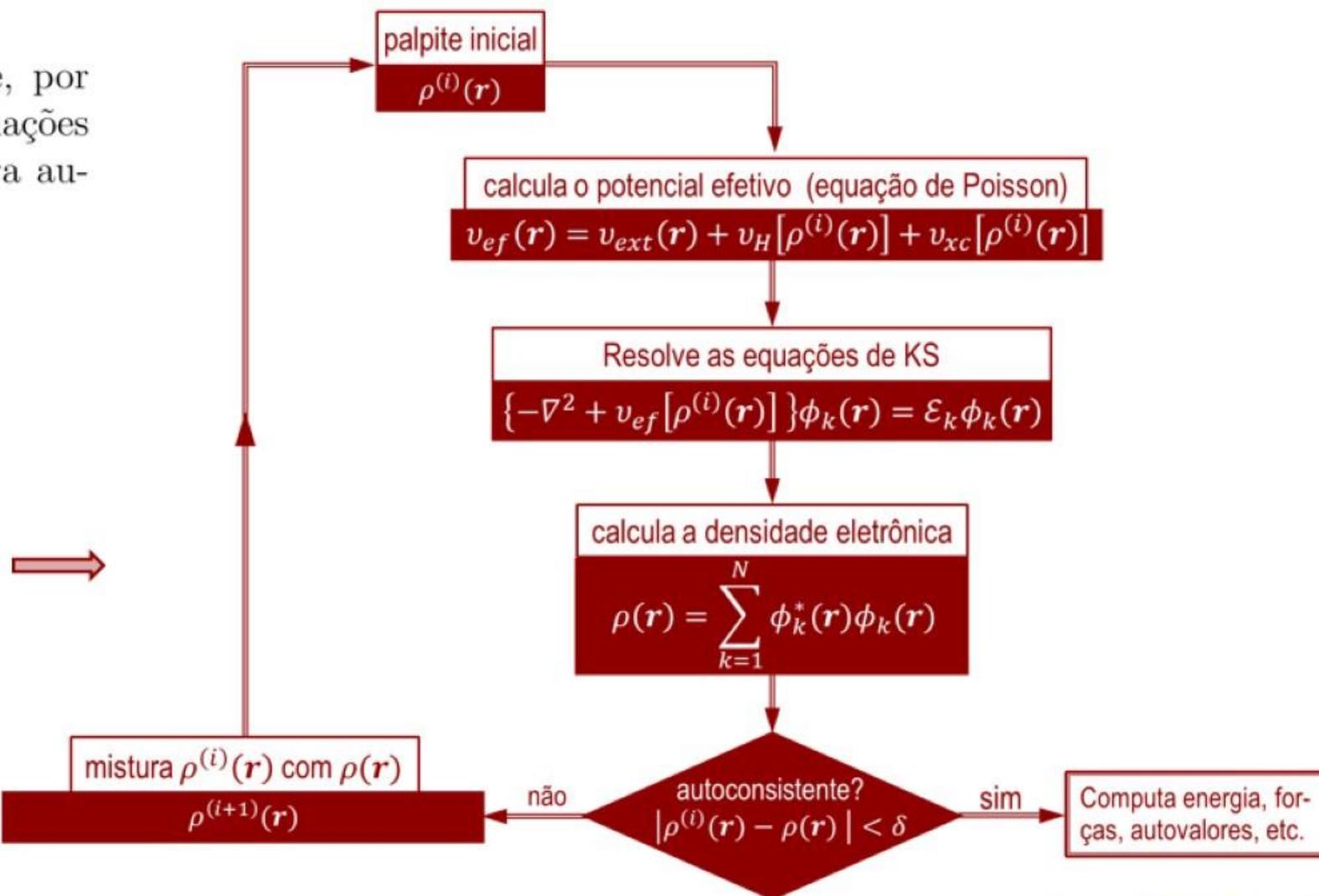
Equações de Kohn e Sham

Utilização das equações de KS para obter os estados eletrônicos de um sistema: dois obstáculos devem ser superados:

(I) $v_H(\vec{r})$ e $v_{xc}(\vec{r})$ dependem de $\rho(\vec{r})$ que, por sua vez, depende de $v_{ext}(\vec{r}) \Rightarrow$ as equações de KS devem ser resolvidas de maneira autoconsistente



superado, hoje em dia, de modo trivial, até o grau de precisão desejado, utilizando-se um processo autoconsistente, como o proposto por Hartree





Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Com o conhecimento da densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ e o auxílio das equações de KS pode-se calcular a energia total do sistema da seguinte forma:

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

→ energia de um sistema de partículas não interagentes

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 .

Sistemas considerando os efeitos de polarização de spin ➡ DFT é generalizada e 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:

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



Teoria do Funcional da Densidade



Equações de Kohn e Sham

Sistemas considerando os efeitos de polarização de spin \rightarrow As equações de Kohn-Sham são expressas por

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

α é o índice de spin

A densidade do sistema de N elétrons fica expressa por

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

O potencial de exchange-correlação deve ser obtido da derivada funcional

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

Os dois conjuntos de equações spin-polarizadas acopladas de KS, 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.



Teoria do Funcional da Densidade

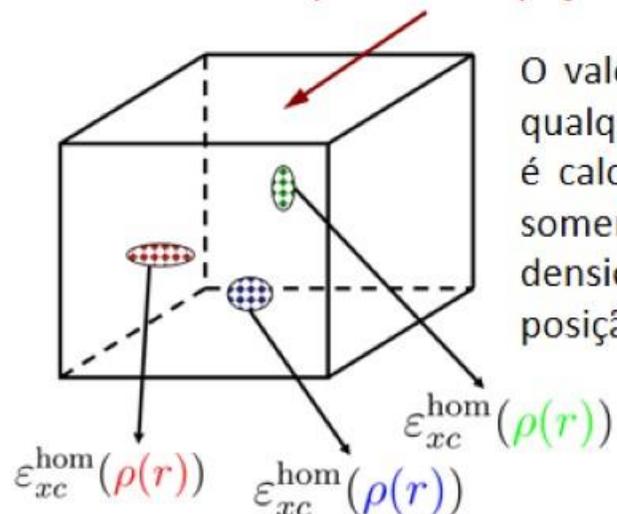


Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação da Densidade Local - LDA

Uma aproximação que é largamente usada, e também é uma das mais simples, é a chamada aproximação da densidade local (LDA) (*Local Density Approximation*). A ideia da LDA é considerar que em um volume infinitesimal do sistema, o funcional E_{xc} desse volume possa ser trocado pela energia de exchange e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade local do sistema original e, em seguida, somar as contribuições de cada elemento de volume da seguinte maneira

$\rho(\vec{r})$ deve ter um valor único em cada ponto do espaço



O valor de ϵ_{xc} , em qualquer posição \vec{r} , é calculado usando somente o valor da densidade ρ nessa posição.

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) d\vec{r}$$

energia de exchange e correlação, por elétron, no volume infinitesimal, de um gás homogêneo de elétrons de densidade ρ .

$$= \epsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \epsilon_c^{\text{hom}}(\rho)$$

Como Obter?

dividindo-se o material em volumes infinitesimais, cada um com densidade constante. Com isso, cada um destes volumes, com certo ρ , contribui para a energia total de exchange-correlação com uma quantidade igual a da energia de exchange-correlação de um volume idêntico preenchido com um gás homogêneo de elétrons, que tem solução analítica conhecida.



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação da Densidade Local - LDA

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) d\vec{r} \implies v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)}{\delta \rho}$$

$\varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho)$

conhecido exatamente e possui a forma analítica (em unidades atômicas-Rydberg):

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3} \implies E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}$$

termo de exchange de Slater (X_S), lembram?

Uma função analítica para ε_c^{hom} não é conhecida, mesmo para um gás de elétrons homogêneo, mas existe uma forma que foi obtida através de simulações de Monte-Carlo numéricas quânticas de alta precisão do gás de elétrons homogêneo (Ceperli-Alder, Perdew-Zunger).



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação da Densidade Local - LDA

Dentro desta aproximação também podemos utilizar o esquema para sistemas spin-polarizados e a aproximação é conhecida como LSDA (*Local Spin Density Approximation*), com

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r}$$

A função densidade de energia de troca-correlação é decomposta em duas: $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \varepsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \varepsilon_c^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$, e assim temos:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \{ \varepsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \varepsilon_c^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \} d\vec{r}$$



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação da Densidade Local - LDA

LDA ou LSDA: espera-se que seja válida para sistemas onde a densidade eletrônica varie lentamente uma vez que aproxima-se o sistema, localmente, por um gás de elétrons homogêneo.

A experiência mostra que para muitos sistemas cristalinos e moleculares ela fornece resultados extremamente úteis em muitas aplicações, tendo previsto e explicado várias propriedades dos estados fundamentais destes sistemas.

Uma explicação plausível para este sucesso está no fato de as ligações entre os átomos, nas moléculas e nos sólidos, ocorrer na região de *cauda* das funções de onda atômicas, onde a densidade de carga eletrônica varia pouco e aproximações de ordem zero para a obtenção dos espectros de energia são suficientes para descrever os sistemas. Esse sucesso foi responsável por atrair a atenção de pesquisadores, o que culminou no surgimento de novos funcionais para o termo de exchange-correlação. Com isso, a DFT tornou-se um dos métodos mais utilizados na obtenção teórica da estrutura eletrônica dos sistemas.



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação da Densidade Local - LDA

Desempenho geral da LDA (ou LSDA)

- **ENERGIAS TOTAIS:** a E_x é subestimada em cerca de 10%, a E_c é superestimada em cerca de 200% e o termo E_{xc} é bom em cerca de 7% (cancelamento de erros).
- **COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO OU PARÂMETROS DE REDE:** São subestimados em 1% (sem envolver átomo de H), resultando em excelentes estruturas geométricas e vibrações \implies ainda é usada para determinar estruturas.
- **ENERGIAS DE LIGAÇÃO OU COESÃO:** superestima da ordem de 1 eV/ligação (30 kcal/mol) \implies não é boa para descrever processos termoquímicos ou difusão.
- **TRANSIÇÕES:** Só provém estimativas aproximadas para as excitações, pois em materiais isolantes as transições para estados excitados são subestimadas.
- **ESTRUTURA CRISTALINA:** Para o Fe, a estrutura do estado fundamental não é prevista corretamente \implies material não magnético.



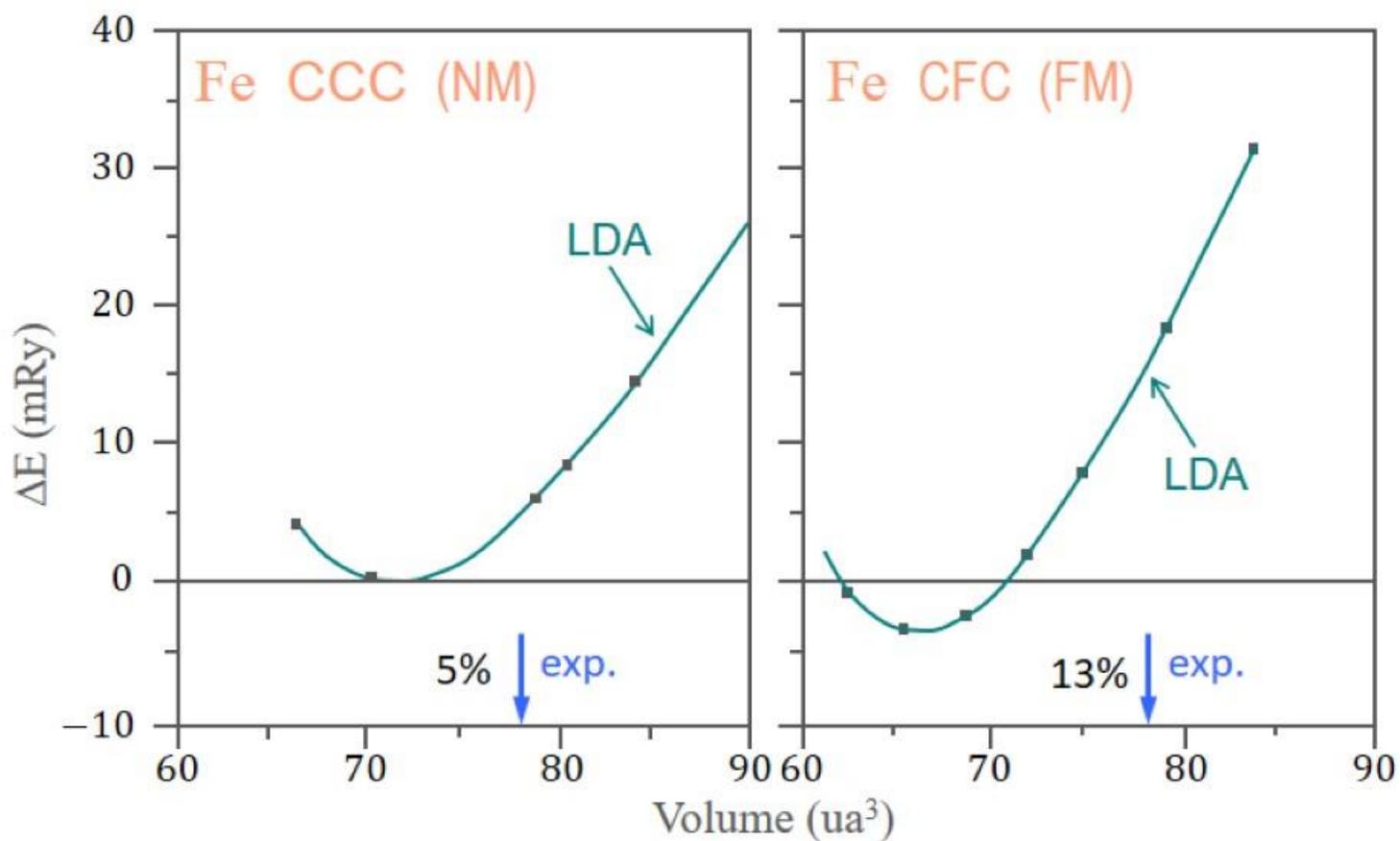
Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação da Densidade Local – LDA

DFT (KS): Estado Fundamental para o Fe



LDA

- NM
- CFC
- Em contraste com valor experimental

Exp.: FM e CCC



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Várias tentativas foram feitas no sentido de melhorar a aproximação local (LDA). Neste sentido, além de considerar que, em um volume infinitesimal do sistema, o funcional E_{xc} pudesse ser trocado pela energia de exchange e correlação de um gás de elétrons homogêneo, a ideia era introduzir, também, a taxa de variação da densidade.

A primeira tentativa de tal método foi a expansão da densidade em gradientes, tal como em uma série de Taylor, mas aplicações de correções dessa forma não se mostraram eficientes, pois raramente aprimoravam os resultados da LDA.

No entanto, na década de 80, percebeu-se que as correções não necessariamente precisavam ter a forma de uma expansão em série, mas podiam ser funções mais gerais da densidade, conhecidas como aproximações do gradiente generalizado (GGA), onde a expressão para o funcional energia de exchange e correlação tem a forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int f_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r}))d\vec{r}$$



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

GGA's têm sido obtidas seguindo duas diferentes vertentes. Uma delas consiste na derivação, através de métodos teóricos, de expressões apropriadas ajustando os coeficientes para que várias condições formais sejam cumpridas, assim como sejam reproduzidos alguns resultados exatos, conhecidos nos limites apropriados. Os requisitos típicos são regras de soma, decaimento de longo alcance, etc., funcionais que verificam as condições necessárias são propostos. Claramente, as expressões dos funcionais dependem da abordagem específica, dependendo da receita. A distinção entre eles reside em quais propriedades formais são requeridas. Naturalmente, nem todas elas podem ser aplicadas ao mesmo tempo.

A outra abordagem é ajustar os parâmetros das expressões dos funcionais para reproduzir, por exemplo, uma série de resultados moleculares experimentais existentes em um banco de dados, o conjunto de treinamento. Podem ser parâmetros estruturais, energias de formação, dados termoquímicos, etc. Essa abordagem funciona bem quando aplicada a moléculas semelhantes às do conjunto de treinamento, mas a transferibilidade para outros sistemas, como sólidos, não é garantida.



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

Marcos históricos para as GGA's

- APROXIMAÇÃO DE EXPANSÃO EM GRADIENTES (GEA): Expansão em gradientes da densidade.
- LANGRETH-MEHL 81: Primeiro GGA moderno
- PW86: Versão inicial da estratégia proposta por Perdew
- B88: Axel Becke, baseada na densidade de energia de átomos (parâmetro);
- LYP88: Lee-Yang-Parr modificam um funcional energia de correlação dependente de orbitais atômicos em um dependente da densidade: $E_c[\rho]$.
- PW91: Outra parametrização na linha proposta por Perdew.
- PBE96: Uma parametrização e simplificação do PW91.
- REVPBE98: Modificação de um parâmetro no funcional de exchange PBE.
- PBESOL08: PBE revisado para sólidos com modificação no funcional de exchange PBE.



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA - PBE

A GGA mais popular na área de estado sólido é a que foi proposta em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof, chamada GGA-PBE, que foi construída de tal forma a satisfazer condições energeticamente significantes.

Esta aproximação fornece melhores resultados para cálculos da energia total, das barreiras de energia e das diferenças nas energias estruturais, em comparação com a aproximação LDA, para sistemas onde a não homogeneidade das densidades é favorecida. A expressão do funcional energia de exchange e correlação nesta aproximação é

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})].$$

O FUNCIONAL ENERGIA DE CORRELAÇÃO (E_c^{GGA}) é construído levando-se em consideração três condições:

1. No limite em que a densidade varia lentamente, a energia de correlação deve tender para sua expansão do gradiente (GEA - *Gradient expansion approximation*): $E_c^{GGA} \rightarrow E_c^{GEA}$.
2. No limite em que a densidade varia rapidamente, a energia de correlação deve tender para sua expressão da LDA: $E_c^{GGA} \rightarrow E_c^{LDA}$.
3. No limite de altas densidades, sob uma transformação de semelhança uniforme [$\rho(\vec{r}) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda \vec{r})$], a energia de correlação deve escalar para uma constante negativa: $E_c^{GGA} \rightarrow -\text{const.}$



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

O FUNCIONAL ENERGIA DE EXCHANGE (E_x^{GGA}) é construído com base em 4 condições:

1. Sob um escalonamento uniforme, a energia de exchange deve escalar com λ : $E_x^{GGA}[\rho_\lambda] = \lambda E_x^{GGA}[\rho]$.
2. A energia de exchange deve obedecer à relação de escalonamento de spin:

$$E_x^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{\{E_x^{GGA}[2\rho_\uparrow] + E_x^{GGA}[2\rho_\downarrow]\}}{2}.$$

3. A resposta linear, para pequenas variações da densidade em torno da densidade uniforme, deve ser a mesma que a da LDA.
4. O limite de Lieb-Oxford deve ser satisfeito: $E_x^{GGA} = 2,273 E_x^{LDA}$ (em geral $E_x^{GGA} \geq 2,2 E_x^{LDA}$). Essas quatro condições levam ao fator de intensificação (*enhancement*): no termo de exchange

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad \text{com } \mu \simeq 0,21952 \quad \text{e} \quad \kappa \leq 0,804,$$

em que $s = |\nabla\rho|/(2\rho k_F)$, com $k_F^3 = 3\pi^2\rho$, é um gradiente adimensional da densidade.

A aproximação GGA-PBE retém as características corretas da LSDA e as combina com as características mais importantes, energeticamente, da não localidade da densidade, corrigida pelo gradiente.



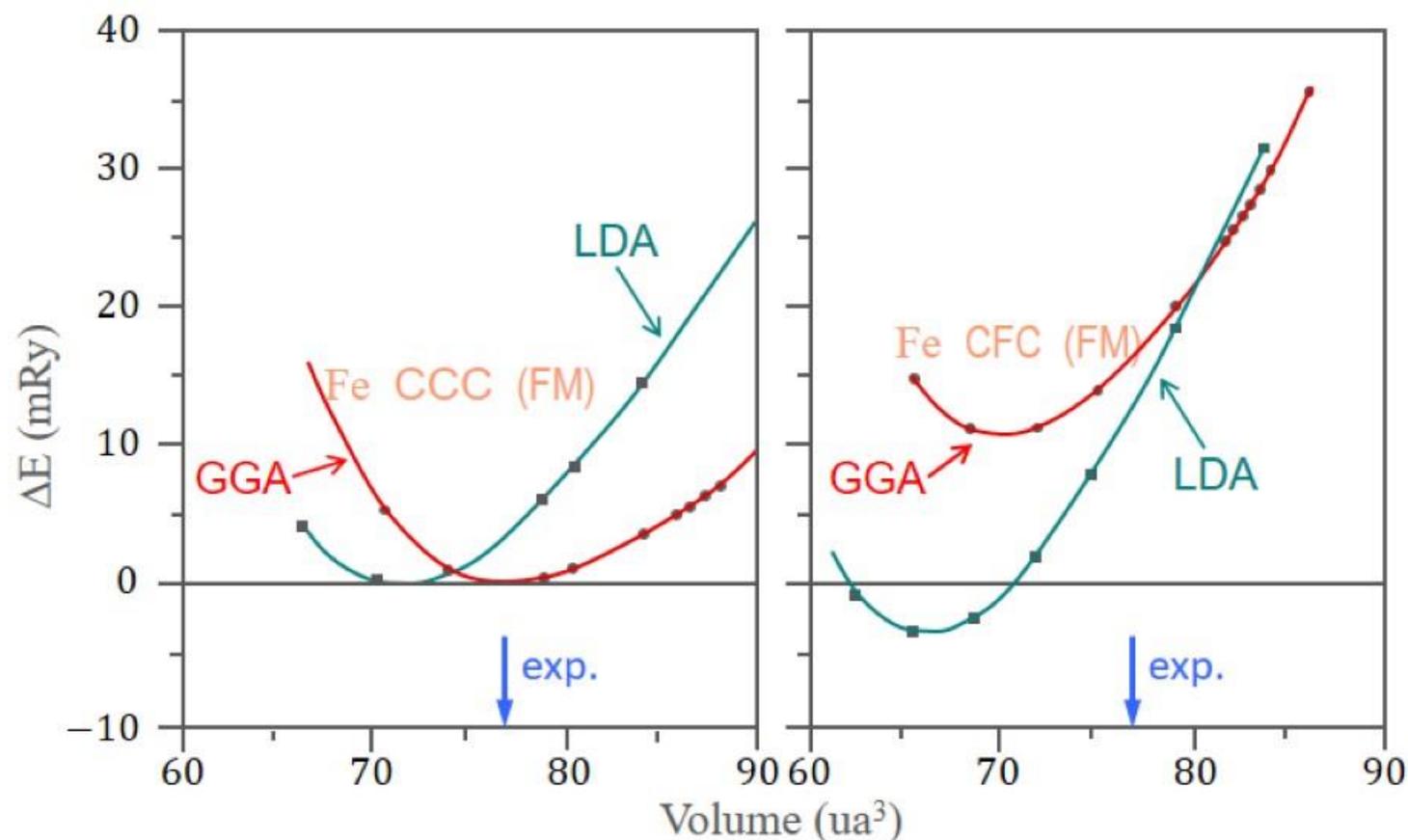
Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação da Densidade Local – LDA × Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

DFT (KS): Estado Fundamental para o Fe



LDA

- NM
- CFC
- Em contraste com valor experimental

GGA

- FM
- CCC
- Parâmetro de rede correto

Exp.: FM e CCC



Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA: Resumo

Condições

Consistência de tamanho: $E_{xc}[\rho_A + \rho_B] = E_{xc}[\rho_A] + E_{xc}[\rho_B]$, onde ρ_A e ρ_B não se sobrepõem

Limite uniforme: Recupera E_{xc} exata do jellium se ρ for constante

Resposta linear do gás de elétrons homogêneo: LDA é quase exata para resposta linear

Limite de Lieb-Oxford: Magnitude de E_{xc} não pode ser maior que $2,2 E_{xc}^{LDA}$

Escala uniforme de coordenadas

Uma maneira muito útil de estudar os funcionais de densidade, especialmente nos limites:

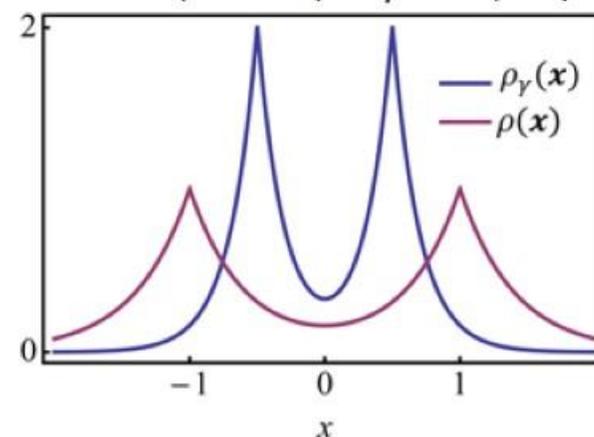
$$\rho_\gamma(\mathbf{r}) = \gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r}), \quad 0 \leq \gamma \leq \infty$$

para $\gamma > 1$ estreita a densidade, preservando a norma; para $\gamma < 1$ alarga a densidade.

Exchange requer: $E_x[\rho_\gamma] = \gamma E_x[\rho]$

Correlação requer: $E_c[\rho_\gamma] = B[\rho] + \frac{C[\rho]}{\gamma} + \dots$ no limite de altas densidades de sistemas finitos

densidade unidimensional (vermelha)
sendo espremida por $\gamma = 2$ (azul)





Teoria do Funcional da Densidade



Aproximações para o termo de exchange-correlação de KS

Funcionais mais utilizados atualmente

- Aproximação da densidade local (LDA):

Usa apenas $\rho(\vec{r})$ localmente

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}.$$

- Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA):

Usa $\rho(\vec{r})$ e $|\nabla\rho(\vec{r})|$

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}.$$

Exemplos são o PBE e o BLYP.

- Funcionais Híbridos:

Misturam uma fração de exchange exato (HF), geralmente cerca de 25%, e um GGA:

$$E_{xc}^{\text{hyd}}[\rho(\vec{r})] = \alpha [E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{GGA}}] + E_c^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})].$$

Exemplos são B3LYP, PBE0 e HSE.