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

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo

Aula 1 – 28 de março

1º Semestre/2022

Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos

PROGRAMA:

1. Visão geral de alguns conceitos matemáticos: o que é um funcional; derivadas funcionais; princípios variacionais; o método dos multiplicadores de Lagrange.

2. Visão geral e tópicos básicos: estrutura da matéria: equação de Schrödinger, aproximação adiabática; equação de movimento nuclear.

3. Abordagens químicas para resolver a equação eletrônica de muitos corpos: aproximações de Hartree e Hartree-Fock; métodos pós-Hartree-Fock.

4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT): teoria de Thomas-Fermi; DFT: teoria de Hohenberg-Kohn; Equações de Kohn-Sham.

5. Aproximações para os funcionais de troca e correlação da DFT: aproximação de densidade local; aproximações de gradiente generalizadas; abordagens híbridas HF-KS; troca exata; interações de van der Walls; fortes correlações.

6. Métodos computacionais: pseudopotenciais atômicos, conjuntos de bases; métodos de estrutura eletrônica.

Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos

INTRODUÇÃO:

Um dos problemas fundamentais nas ciências físicas e químicas e na engenharia é o estudo teórico das propriedades eletrônicas dos sistemas, que vão de átomos, moléculas e nanoestruturas até materiais complexos, as quais são essenciais para entender e controlar o comportamento da matéria em escala atômica.

A dinâmica dos elétrons e dos núcleos é governada por leis da mecânica quântica, onde o problema de muitos corpos é, em princípio, completamente descrito pela equação de Schrödinger. A teoria do funcional da densidade têm sido bem-sucedida para encontrar soluções para esta equação e têm sido a base dos cálculos da estrutura eletrônica na física do estado sólido e, nos anos 90, passou a ser corriqueiramente utilizada na química quântica.

O objetivo desta disciplina é fornecer uma visão geral unificada dos métodos de estrutura eletrônica, fornecendo as idéias básicas da teoria do funcional da densidade e das abordagens teóricas e aproximações mais comuns, além de apresentar alguns métodos computacionais, de acesso aberto, construídos para resolver o problema na prática, simulando diversas propriedades de sistemas simples.

Antes da apresentação propriamente dita dos conceitos básicos da teoria do funcional da densidade, vamos iniciar com algumas ferramentas matemáticas úteis.

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

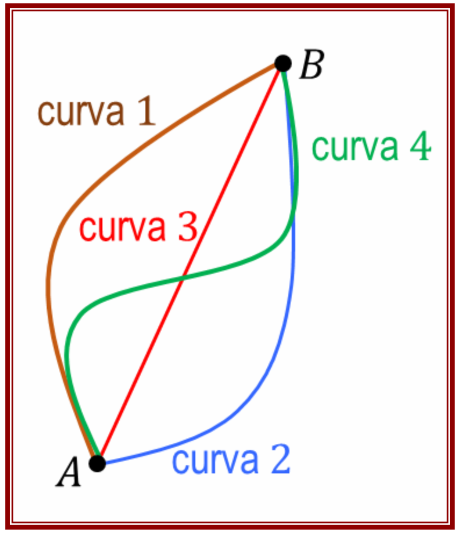
Funcional

Uma função é uma regra para passar de um número x para um número $f(x)$. Um funcional é uma regra para passar de uma função $f(x)$ para um número $\mathbb{F}[f(x)]$, chamada de mapeamento, diferente de uma função, que é uma regra para passar de um número x para um número $f(x)$. Intuitivamente, pode-se dizer que um **funcional** é uma "função de uma função".

Exemplo: Queremos achar, matematicamente, a curva que faz com que a distância entre dois pontos seja mínima.

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

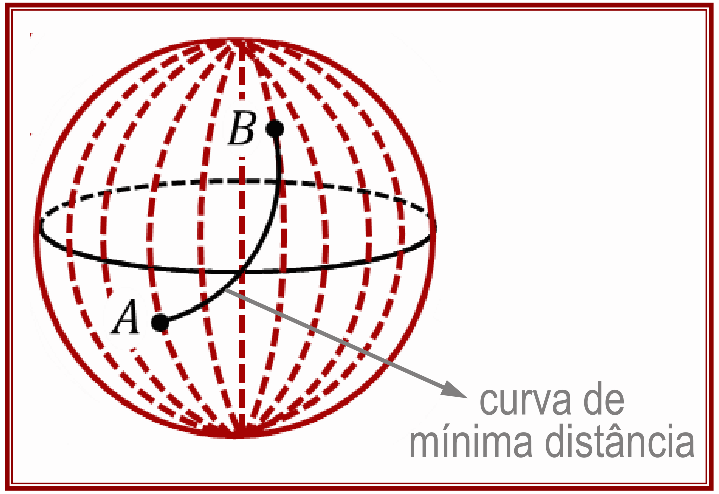
Exemplo: Queremos achar, matematicamente, a curva que faz com que a distância $\mathbb{L}$ entre dois pontos seja mínima.



1) <u>Em um plano</u>: a mínima distância entre dois pontos é uma reta (curva 3).

2) <u>Em uma superfície esférica</u>: a mínima distância entre dois pontos não é uma reta (navegação).

Nos dois casos podemos perceber que precisamos calcular máximos e mínimos, mas neste caso existe uma diferença fundamental em relação ao cálculo dos valores extremos de uma função: em vez de encontrarmos um valor que faz com que a função seja máxima ou mínima, o que devemos buscar é *uma função que faça com que um valor seja mínimo ou máximo*:



$$\mathbb{L} = \int_A^B ds = L_{min}$$

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Funcional — atribui um número a uma função (uma função mapeia um número para outro)

finalidade $\Longrightarrow$ encontrar a função que minimiza uma determinada funcionalidade, por exemplo, encontrar o estado estacionário de um sistema que minimize o funcional energia.

O cálculo das variações envolve problemas nos quais a quantidade a ser minimizada, ou maximizada, aparece como uma integral como, por exemplo

$$\mathbb{J}[f] = \int_{x_1}^{x_2} \underbrace{f\big(x, y(x), y_x(x)\big)}_{} dx$$

quantidade que se deseja manter estacionária

função conhecida das variáveis x, $y(x)$ e $y_x = \frac{dy}{dx}$

$\Longrightarrow$ dependência de y com x não é conhecida $\Longrightarrow$ caminho percorrido pela variável x ao ir de x_1 a x_2 não é conhecido.

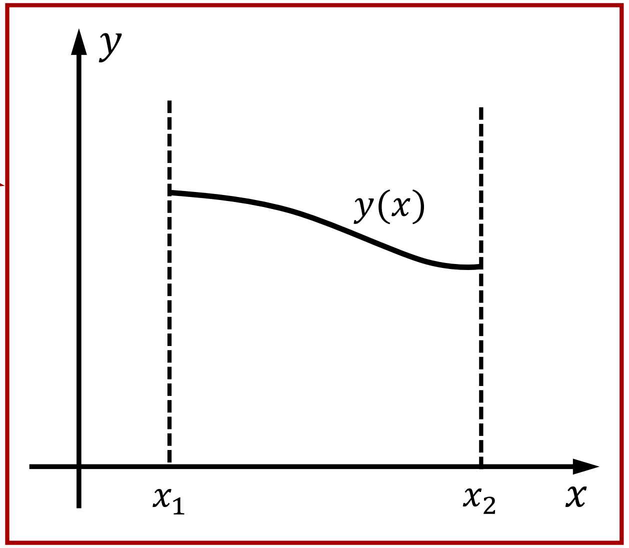
$\Longrightarrow$ valor de $\mathbb{J}$ $\Longrightarrow$ depende dos valores de y em todos os pontos x no intervalo $[x_1, x_2]$

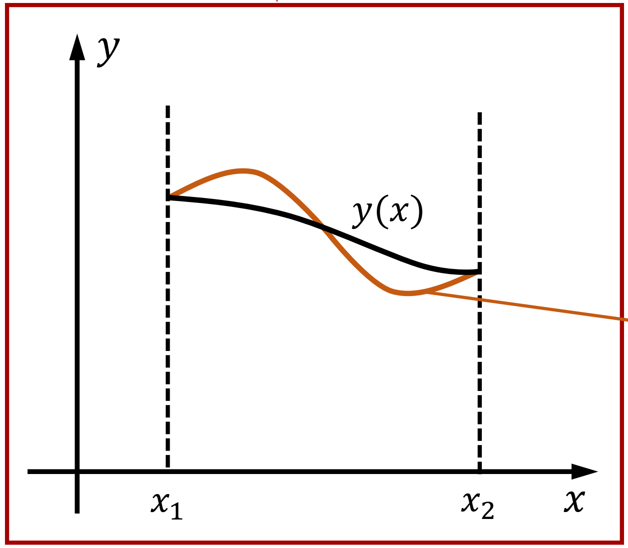
$\Longrightarrow$ $\mathbb{J}$ **é dito funcional de y e é indicado por $\mathbb{J}[y]$**

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Procura de um valor extremo para o funcional $\mathbb{J}[y(x)] \Longrightarrow$ encontrar a função $y(x)$ que minimiza $\mathbb{J}[y(x)]$

Vamos admitir que exista um percurso $y(x)$ para o qual o valor de $\mathbb{J}$ seja extremo e, então, vamos comparar o valor de $\mathbb{J}$ calculado neste caminho com o seu valor em outros caminhos próximos a ele.





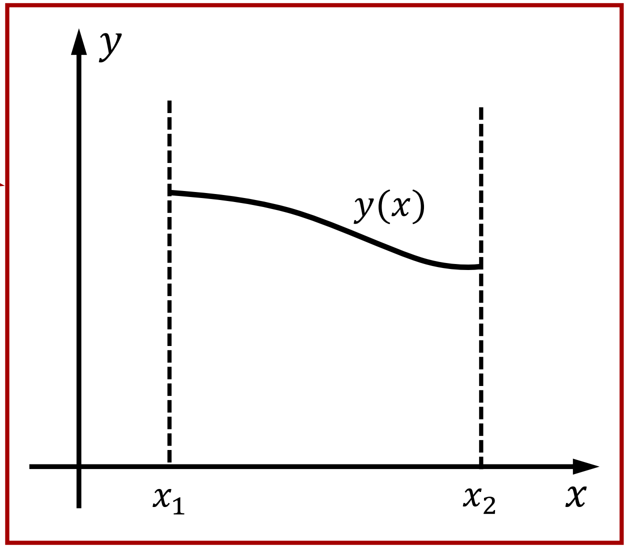
outro percurso

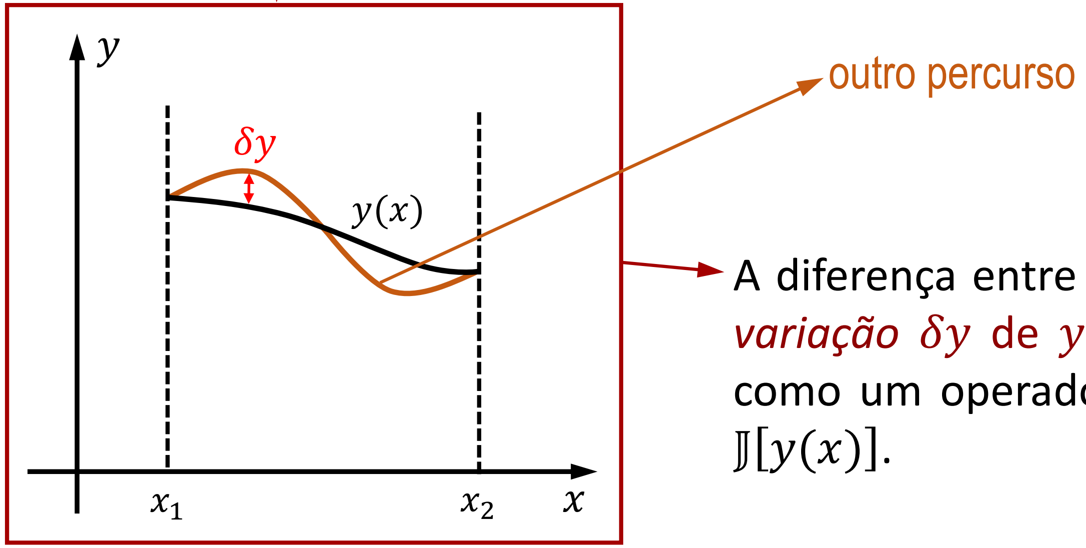
Lucy V.C. Assali

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Procura de um valor extremo para o funcional $\mathbb{J}[y(x)] \Longrightarrow$ encontrar a função $y(x)$ que minimiza $\mathbb{J}[y(x)]$

Vamos admitir que exista um percurso $y(x)$ para o qual o valor de $\mathbb{J}$ seja extremo e, então, compararemos o valor de $\mathbb{J}$ calculado neste caminho com o seu valor em outros caminhos próximos a ele.





A diferença entre estes dois caminhos, calculada em um ponto x é a chamada *variação δy de y*. O símbolo δ, que será lido como "variação de", é tratado como um operador diferencial que age em f, y, y_x, assim como no funcional $\mathbb{J}[y(x)]$.

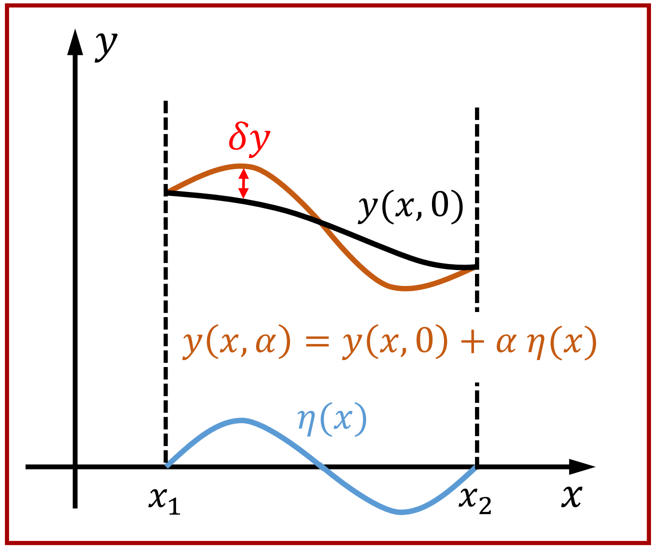
Lucy V.C. Assali

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Procura de um valor extremo para o funcional $\mathbb{J}[y(x)] \Longrightarrow$ encontrar a função $y(x)$ que minimiza $\mathbb{J}[y(x)]$

$\Longrightarrow$ variação no caminho $y(x) \Longrightarrow$ introduzir uma função $\eta(x)$ que descreva a deformação em $y(x)$;

$\Longrightarrow$ introduzir e variar um fator de escala α, associado à intensidade da variação.



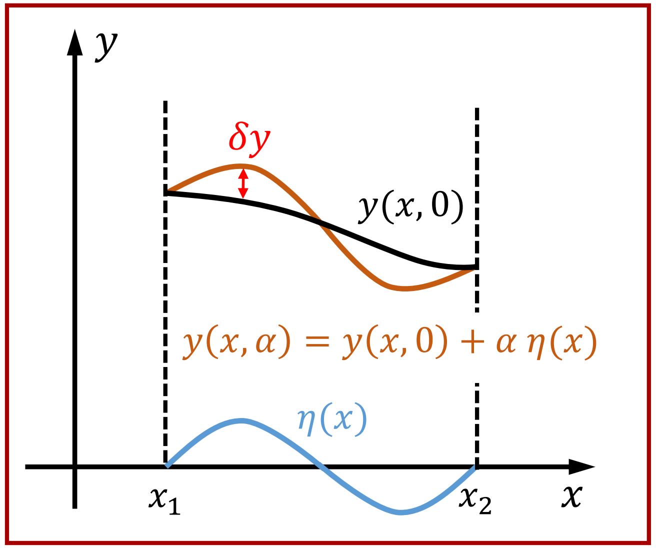
A função $\eta(x)$ é arbitrária, mas deve satisfazer às seguintes condições:

- deve ser diferenciável;
- $\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0 \Longrightarrow$ os caminhos serão modificados entre x_1 e x_2, mas passarão por estes dois pontos fixos.

$$\boxed{\delta y = y(x,\alpha) - y(x,0) = \alpha\,\eta(x)}$$

$$\boxed{y(x,\alpha) = y(x,0) + \alpha\,\eta(x)}$$

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional



$y(x, \alpha = 0) \Longrightarrow$ caminho desconhecido que minimiza o funcional $\mathbb{J}[y(x)]$

$y(x,\alpha) = y(x,0) + \alpha\,\eta(x) \Longrightarrow$ caminho vizinho, onde o funcional tem o valor

$$\mathbb{J}[y(x,\alpha)] = \int_{x_1}^{x_2} f\left(x, y(x,\alpha), y_x(x,\alpha)\right) dx$$

Para essa nova função temos que

$$\mathbb{J}[y(x,\alpha)] \rightarrow \text{mínimo se } \frac{\delta\mathbb{J}}{\delta\alpha} = 0 \text{ quando } \alpha \rightarrow 0$$

condição de extremo

$$\left[\frac{\delta\mathbb{J}}{\delta\alpha}\right]_{\alpha=0} = 0 \Longrightarrow \frac{\delta\mathbb{J}}{\delta\alpha} = \int_{x_1}^{x_2}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial\alpha} + \frac{\partial f}{\partial y_x}\frac{\partial y_x}{\partial\alpha}\right)dx \Longrightarrow \begin{cases} \dfrac{\partial y(x,\alpha)}{\partial\alpha} = \eta(x) \\ \dfrac{\partial y_x(x,\alpha)}{\partial\alpha} = \dfrac{\partial\eta(x)}{\partial x} = \eta_x(x) \end{cases}$$

$$\frac{\delta\mathbb{J}}{\delta\alpha} = \int_{x_1}^{x_2}\frac{\partial f}{\partial y}\eta(x)dx + \underbrace{\int_{x_1}^{x_2}\frac{\partial f}{\partial y_x}\frac{\partial\eta}{\partial x}dx}_{\text{integrando por partes}}$$

$\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0$

$$\underbrace{\cancel{\eta(x)\frac{\partial f}{\partial y_x}\Big|_{x_1}^{x_2}}}_{=0} - \int_{x_1}^{x_2}\eta(x)\frac{d}{dx}\frac{\partial f}{\partial y_x}dx$$

Lucy V.C. Assali

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

$$\frac{\delta \mathbb{J}}{\delta \alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx}\frac{\partial f}{\partial y_x} \right) \eta(x) dx \,,$$

onde α nulo não é mais necessário ser colocado uma vez que não aparecerá mais na expressão. Como $\eta(x)$ é arbitrária, então a existência de um extremo para o functional $\mathbb{J}[y(x)]$ é satisfeita se a expressão entre parênteses, no integrando, for nula, levando à equação de Euler:

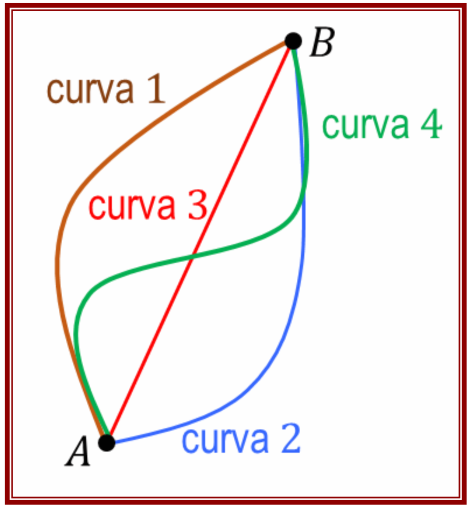
$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx}\frac{\partial f}{\partial y_x} = 0} \Longrightarrow \text{Equação de Euler}$$

Outra forma de expressar a equação de Euler, se $\dfrac{\partial f}{\partial x} = 0$:

$$\boxed{f - \frac{\partial f}{\partial y_x}\frac{dy}{dx} = C} \Longrightarrow \text{Identidade de Beltrami}$$

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

- Voltando ao problema da distância mínima entre dois pontos no plano: $\mathbb{L} = \int_A^B ds = \int_A^B \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}\, dx$



$$\therefore f(x, y, y_x) = \sqrt{1 + y_x^2} \Longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial f}{\partial x} = 0 \\ \\ \dfrac{\partial f}{\partial y_x} = \dfrac{y_x}{\sqrt{1 + y_x^2}} \end{array} \right\} \Longrightarrow f - \frac{\partial f}{\partial y_x}\frac{dy}{dx} = \sqrt{1 + y_x^2} - \frac{y_x^2}{\sqrt{1 + y_x^2}} = C_1$$

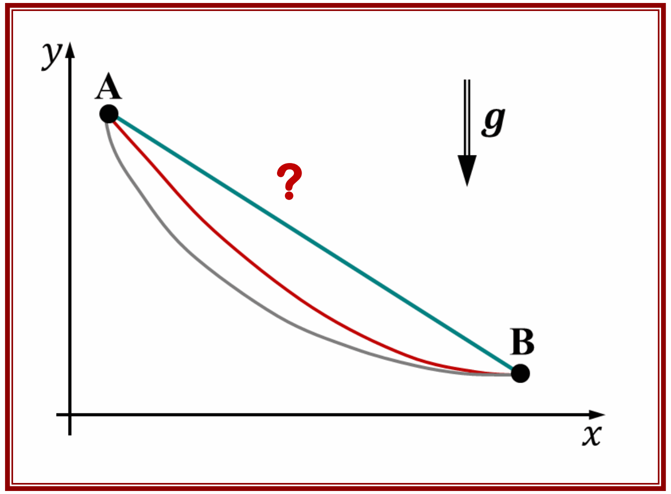
$$C_1 = \frac{1 + y_x^2 - y_x^2}{\sqrt{1 + y_x^2}} \Longrightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + y_x^2}} \Longrightarrow y_x = \sqrt{\frac{1}{C_1^2} - 1} = C = \frac{dy}{dx}$$

$dy = Cdx \Longrightarrow y(x) = Cx + D$ ⟹ equação de uma reta (curva 3)

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Exemplo: Um dos problemas mais antigos que envolve o cálculo das variações é o seguinte: considere uma partícula de massa m caindo sob a ação da gravidade (aceleração g) e descrevendo uma curva que se inicia em um ponto A $(x_1;\ y_1)$ e termina em um ponto B $(x_2;\ y_2)$, com $y_1 > y_2$. Despreza-se atrito e quaisquer outras forças dissipativas. Pergunta-se: qual é a expressão que descreve a trajetória γ para a qual o tempo de percurso entre os pontos A e B (fixos) é mínimo, quando a partícula parte do repouso?

Seja dt o tempo de percurso sobre um elemento de arco ds da trajetória γ:



$$dt = \frac{ds}{\mathrm{v}}$$

velocidade

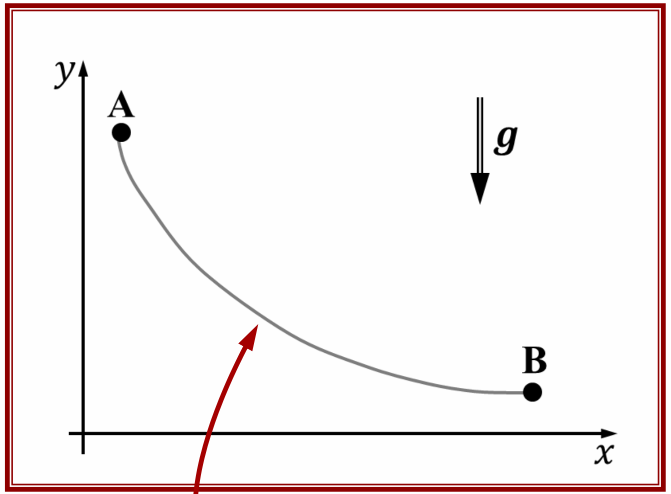
$$\Longrightarrow ds^2 = dx^2 + dy^2 \ \Longrightarrow ds = \left\{\sqrt{1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2}\right\} dx \Rightarrow \boxed{ds = \left\{\sqrt{1+y_x^2}\right\} dx}$$

$$\Longrightarrow \ \mathrm{v} = ?$$

Conservação de energia: $mg(y_1 - y) = \frac{1}{2}m\mathrm{v}^2 \Rightarrow \boxed{\mathrm{v} = \sqrt{2g(y_1 - y)}}$

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Exemplo: Um dos problemas mais antigos que envolve o cálculo das variações é o seguinte: considere uma partícula de massa m caindo sob a ação da gravidade (aceleração g) e descrevendo uma curva que se inicia em um ponto A $(x_1;\ y_1)$ e termina em um ponto B $(x_2;\ y_2)$, com $y_1 > y_2$. Despreza-se atrito e quaisquer outras forças dissipativas. Pergunta-se: qual é a expressão que descreve a trajetória γ para a qual o tempo de percurso entre os pontos A e B (fixos) é mínimo, quando a partícula parte do repouso?



arco de ciclóide

Intervalo de tempo total que deve ser minimizado é dado pelo funcional

$$\mathbb{T}[y(x)] = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{ds}{\mathrm{v}} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\sqrt{1+y_x^2}}{\sqrt{2g(y_1-y)}}\, dx$$

Substituindo a função $f(x, y(x), y_x(x)) = \frac{\sqrt{1+y_x^2}}{\sqrt{2g(y_1-y)}}$ na identidade de Beltrami obtemos uma equação que descreve uma ciclóide (<u>braquistócrona</u>)

⇓

brákhistos khrónos do grego antigo que significa “menor tempo”

Lucy V. C. Assali

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Acréscimo em um funcional: derivada funcional

O diferencial de um funcional é a parte da diferença $\mathbb{F}[f+\delta f]-\mathbb{F}[f]$ que depende de δf linearmente. Cada δf pode contribuir para essa diferença, e assim escrevemos, para δf muito pequeno

$$\delta\mathbb{F} = \int \frac{\delta\mathbb{F}}{\delta f(x)}\delta f(x)dx,$$

derivada funcional de $\mathbb{F}$ em relação à f no ponto x

Essa expressão é uma regra para operar em $\delta f(x)$ e fornecer o número $\delta\mathbb{F}$.

Uma maneira de determinar uma derivada funcional é apenas expandir $\mathbb{F}[f+\delta f]-\mathbb{F}[f]$ em termos de δf, mantendo apenas o termo de primeira ordem, cuidando para que o resultado seja colocado na forma da equação acima. Ou seja, o $\frac{\delta\mathbb{F}}{\delta f}$ é explicitamente definido pelo processo

$$\lim_{\eta\to 0}\left\{\frac{\mathbb{F}[f+\eta g]-\mathbb{F}[f]}{\eta}\right\} = \left\{\frac{d}{d\eta}\mathbb{F}[f+\eta g]\right\}_{\eta=0} = \int \frac{\delta\mathbb{F}}{\delta f(x)}g(x)dx$$

arbitrária

Considerando $g(x)$ como sendo uma função delta $\delta(x-x_0)$, encontramos uma fórmula explícita para $\left[\frac{\delta\mathbb{F}}{\delta f}\right]_{x=x_0} = g(x_0)$.

A derivada funcional possui propriedades semelhantes à derivada ordinária.

Lucy V.C. Assali

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Acréscimo em um funcional: derivada funcional

Derivada funcional $\Longrightarrow$ permite estudar como um funcional varia após mudanças na forma da função da qual depende*.

Seja o funcional

$$F[\rho(x)] = \int f\left(\rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \rho^{(3)}, \ldots.\right)dx\,, \qquad \text{onde} \quad \rho^{(n)}(x) = \frac{d^n\rho(x)}{dx^n}$$

A derivada funcional de $F[\rho(x)]$ em relação à $\rho(x)$, escreve-se

$$\frac{\delta F[\rho(x)]}{\delta\rho(x)} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{d}{dx}\left[\frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}}\right] + \frac{d^2}{dx^2}\left[\frac{\partial f}{\partial \rho^{(2)}}\right] - \frac{d^3}{dx^3}\left[\frac{\partial f}{\partial \rho^{(3)}}\right] + \cdots + (-1)^n \frac{d^n}{dx^n}\left[\frac{\partial f}{\partial \rho^{n}}\right]$$

derivadas parciais

Funcional local $\Longrightarrow f = f(x, \rho(x))$ $\Longrightarrow$ $\dfrac{\delta F[\rho(x)]}{\delta\rho(x)} = \dfrac{\partial f}{\partial \rho}$ *(só o termo de primeira ordem)*

*regras para cálculo de derivadas funcionais estão descritas detalhadamente no Apêndice A do livro:
R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989)

Conceitos básicos sobre cálculo das variações: funcional

Acréscimo em um funcional: derivada funcional

Exemplo: consideremos o funcional $\mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r})] = \int \rho(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$, onde $V(\boldsymbol{r})$ é uma função conhecida.

Seja $\delta\rho$ o acréscimo que é dado a $\rho(\boldsymbol{r})$ no ponto $\boldsymbol{r}_0$. Então, ao se fazer essa variação em $\rho(\boldsymbol{r})$ teremos uma nova função: $\rho(\boldsymbol{r}) + \delta\rho\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)$ e um novo valor para o functional $\mathbb{V}$, dado por

$$\mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r}) + \delta\rho(\boldsymbol{r})] = \int \{\rho(\boldsymbol{r}) + \delta\rho\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)\}V(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \xrightarrow[\text{funcional } \mathbb{V}]{\text{variação no}} \delta\mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r})] = \mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r}) + \delta\rho(\boldsymbol{r})] - \mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r})] = \delta\rho V(\boldsymbol{r}_0)$$

Por definição, a derivada funcional de $\mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r})]$ no ponto $\boldsymbol{r}_0$ é dada pela razão entre o acréscimo no valor do funcional $\delta\mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r})]$ e o acréscimo $\delta\rho$ realizado no ponto $\boldsymbol{r}_0$ na função $\rho(\boldsymbol{r})$:

$$\left[\frac{\delta\mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\delta\rho}\right]_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0} = V(\boldsymbol{r}_0)$$

Quando se varia a função $\rho(\boldsymbol{r})$ em todos os pontos $\boldsymbol{r}$ do intervalo, a expressão geral para o acréscimo no funcional é representada pela "soma" das variações nos vários pontos do intervalo, ou seja, pela integral

$$\delta\mathbb{V}[\rho(x)] = \int \frac{\delta\mathbb{V}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\delta\rho}\delta\rho\, d\boldsymbol{r}$$

Revisão: multiplicadores de Lagrange

Ilustração de como os multiplicadores de Lagrange funcionam: função de duas variáveis em vez de funcionais

⟹ Suponha que desejamos maximizar a função $f(x,y) = x + y$ sujeita à condição $x^2 + y^2 = 1$.

1. A abordagem *deselegante* é resolver: 1) a equação da restrição para y como função de x, encontrando y; 2) Substituir y como função de x em $f(x,y)$ e encontrar o valor de x que torna $f(x,y)$ um extremo; 3) substituir o valor de x na equação da restrição para encontrar o valor de y que torna $f(x,y)$ um extremo; 4) encontrar f_{max} substituindo os valores encontrados para x e y.

$$x^2 + y^2 = 1 \Longrightarrow \boxed{y = \sqrt{1 - x^2}}$$

$$f(x) = x + \sqrt{1 - x^2} \Longrightarrow \frac{df}{dx} = 1 - \frac{x}{\sqrt{1 - x^2}} = 0 \Longrightarrow \frac{x}{\sqrt{1 - x^2}} = 1 \Longrightarrow x^2 = 1 - x^2 \Longrightarrow x = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$x^2 + y^2 = 1 \Longrightarrow y^2 = 1 - \frac{1}{2} \Longrightarrow y = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$f = x + y \Longrightarrow \boxed{f_{max} = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}}$$

Revisão: multiplicadores de Lagrange

Ilustração de como os multiplicadores de Lagrange funcionam: função de duas variáveis em vez de funcionais

⟹ Suponha que desejamos maximizar a função $f(x,y) = x + y$ sujeita à condição $x^2 + y^2 = 1$.

2. Uma maneira muito mais *elegante* é introduzir um multiplicador de Lagrange μ, que é uma constante e independe de x e y, e seguimos os seguintes passos: 1) escrever, usando a restrição, a função: $g\,(x,y) = x^2 + y^2 - 1 = 0$; 2) definir uma nova função $h(x,y) = f(x,y) - \mu g(x,y)$, que nada mais é que a função $f(x,y)$ uma vez que $g(x)$ é nula; 3) minimizar $h(x,y)$ em relação à x e à y, sem impor restrições entre x e y; 4) substituir x e y na função $g(x,y)$ encontrando μ e, portanto, x e y; 5) encontrar f_{max} substituindo os valores encontrados para x e y.

$$h(x,y) = x + y - \mu(x^2 + y^2 - 1) \Longrightarrow \quad \frac{\partial h}{\partial x} = 1 - 2\mu x = 0 \Longrightarrow x = \frac{1}{2\mu} \quad \text{e} \quad \frac{\partial h}{\partial y} = 1 - 2\mu y = 0 \Longrightarrow y = \frac{1}{2\mu}$$

$$g = x^2 + y^2 - 1 = \left[\frac{1}{2\mu}\right]^2 + \left[\frac{1}{2\mu}\right]^2 - 1 = 0 \Longrightarrow \frac{1}{2\mu^2} = 1 \Longrightarrow \mu = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\therefore x = \frac{1}{2\mu} = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad \text{e} \quad y = \frac{1}{2\mu} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$f = x + y \Longrightarrow \boxed{f_{max} = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}}$$

Este método evita a necessidade de diferenciação de raízes quadradas, etc. e é especialmente importante se não pudermos resolver analiticamente equações com restrições.