

Teoria do Funcional da Densidade

7600065 - Mecânica Quântica Computacional

Henrique de Almeida Tórtura - henrique.tortura@usp.br

14/09/2020



IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos



Sumário

1. Introdução
2. Revisão Teórica
3. Metodologia

Introdução

- *Ab initio*: obter propriedades de materiais a partir de interações fundamentais.
- Resolver a equação de Schrödinger para muitas partículas - $3N$ dimensões (+ spin).
- Elétrons se movendo no potencial gerado por núcleos (potencial externo + interação).
- Descrever o sistema a partir da função densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ (3 dimensões).

Teoremas de Hohenberg-Kohn

- 1º O potencial externo (e, portanto, a energia total do sistema) é determinado univocamente (exceto por uma constante) pela densidade eletrônica do estado fundamental.

$$n \rightarrow H \rightarrow \Psi \quad (1)$$

- 2º A densidade eletrônica do estado fundamental minimiza o funcional energia, obtendo-se a energia do estado fundamental.

$$\delta E[n_0, h] = \int h(\mathbf{x}) \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{x})} d^3x = 0 \rightarrow E_0 = E[n_0] \quad (2)$$

Revisão Teórica

Unidades atômicas

Constante	Valor aproximado no SI	Valor em unidades Atômicas
\hbar	$1,055 \cdot 10^{-34} Js$	1 u.a. de ação
e	$1,602 \cdot 10^{-19} C$	1 u.a. de carga
a_0	$5,292 \cdot 10^{-11} m$	1 u.a. de comprimento
m_e	$9,109 \cdot 10^{-31} kg$	1 u.a. de massa

Energia: $1E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \approx 27,211 eV$

Aproximação de Born–Oppenheimer

Núcleos estáticos: $M_l \gg m_e$

$$H = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{Energia cinética dos elétrons}} \underbrace{-\sum_{l=1}^M \frac{1}{2M_l} \nabla_l^2}_{\text{Energia cinética dos núcleos} \rightarrow 0} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l}{|r_i - R_l|}}_{\text{Interação núcleo-elétron}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\text{Interação elétron-elétron}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{l,j \\ l \neq j}}^M \frac{Z_l Z_j}{|R_l - R_j|}}_{\text{Interação núcleo-núcleo}} \quad (3)$$

Formulação de Levy-Lieb

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4)$$

Sendo

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle \\ &= N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \rightarrow \boxed{\int n(\mathbf{r}) d^3 r = N}, \end{aligned} \quad (5)$$

definimos a **energia** como funcional da densidade:

$$E[n] = \min_{\Psi|n} \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (6)$$

Formulação de Levy-Lieb

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} E[n] &= \min_{\Psi|n} \left[\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle + \sum_{i=1}^N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) d^3 r_1 \dots d^3 r_N \right] \\ &= \min_{\Psi|n} [\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle] + N \int |\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3 r d^3 r_2 \dots d^3 r_N \\ &= \underbrace{F[n]}_{\text{Funcional "universal"}} + \underbrace{\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 r}_{\text{Termo dependente do sistema, i.e, } V_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (8)$$

- Assumimos que a **densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema interagente** pode ser representada pela **densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema não-interagente**;
- Trocamos o sistema de muitas partículas interagindo por um sistema de partículas não-interagentes com o **operador de energia cinética usual e um potencial efetivo v_{ef}^{σ}** .
- Obtemos equações de partículas independentes.

Ansatz de Kohn-Sham - Sistema Não-interagente

Desconsiderando as interações, podemos decompor, com $N = N^+ + N^-$,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1^+(\mathbf{r}) \dots \psi_{N^+}^+(\mathbf{r}) \psi_1^-(\mathbf{r}) \dots \psi_{N^-}^-(\mathbf{r}), \quad (9)$$

obtendo N equações de partículas independentes

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \psi_k^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_k^\sigma \psi_k^\sigma(\mathbf{r}) \quad (10)$$

e o funcional energia

$$E[n] = T_S[n] + \int V_{ef}^\sigma(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (11)$$

agora com

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2. \quad (12)$$

Ansatz de Kohn-Sham - Termo de Troca e Correlação

Definimos o funcional energia de “troca e correlação” como

$$E_{\text{xc}}^{\sigma}[n] = F[n] - T_s[n] - \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{\text{Energia de Hartree: } E_H[n]}, \quad (13)$$

que deve levar em conta:

- Efeitos de troca, i.e., princípio de exclusão de Pauli;
- Efeitos de correlação e correção da interação coulombiana do elétron consigo mesmo na energia de Hartree (soma feita em “ $i = j$ ”).

O funcional energia exato pode ser escrito como

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}^{\sigma}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (14)$$

Digressão de Cálculo Funcional

Queremos minimizar $E[n] - \mu \int n(\mathbf{r}) d^3r$ anulando derivadas funcionais.

Exemplo: teremos da energia de Hartree

$$\begin{aligned}\delta E_H[n, h] &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{[n(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})][n(\mathbf{r}') + \epsilon h(\mathbf{r}')] - n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{2\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ &= \int \frac{h(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + h(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ &= \int \frac{h(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' = \int h(\mathbf{r}) \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} d^3r.\end{aligned}\tag{15}$$

$$\text{Definimos o potencial de Hartree } V_H[n] := \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \tag{16}$$

Digressão de Cálculo Funcional

Analogamente, definimos o potencial de troca e correlação

$$V_{xc}^{\sigma}[n] := \frac{\delta E_{xc}^{\sigma}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (17)$$

- Caso não-interagente

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ef}^{\sigma}[n] - \mu = 0 \quad (18)$$

- Caso interagente

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \underbrace{V_H[n] + V_{xc}^{\sigma}[n] + V_{ext}(\mathbf{r})}_{\text{Potencial efetivo: } V_{ef}^{\sigma}[n]} - \mu = 0 \quad (19)$$

Equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}^\sigma(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_k^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_k^\sigma \psi_k^\sigma(\mathbf{r}) \quad (20)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} |\psi_k^\sigma(\mathbf{r})|^2 \quad (21)$$

- Não conhecemos $V_{XC}^\sigma(\mathbf{r})$, precisamos fazer aproximações.
- Autoconsistência: $V_{XC}^\sigma(\mathbf{r})$ e $V_H(\mathbf{r})$ dependem de $n(\mathbf{r})$, que depende de $\psi_k^\sigma(\mathbf{r})$, que dependem de $V_{XC}^\sigma(\mathbf{r})$ e $V_H(\mathbf{r})$.
- Os autovalores ϵ_k^σ não representam, em geral, as autoenergias de orbitais eletrônicos.

Equações de Kohn-Sham - Energia e Autovalores

Como

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} \langle \psi_k^{\sigma}(\mathbf{r}) | \epsilon_k^{\sigma} | \psi_k^{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle &= \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} \epsilon_k^{\sigma} \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} \langle \psi_k^{\sigma}(\mathbf{r}) | \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] | \psi_k^{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle \quad (22) \\ &= T_S[n] + \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r, \end{aligned}$$

a energia total é (comparando com 14)

$$E[n] = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} \epsilon_k^{\sigma} - \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r - \int V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{XC}^{\sigma}[n]. \quad (23)$$

Aproximação da Densidade Local (LDA)

Sendo e_{xc} a **energia de troca e correlação** de um gás eletrônico **homogêneo por partícula** com densidade $n(\mathbf{r})$, usa-se o ansatz

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) e_{xc}[n(\mathbf{r})] d^3r. \quad (24)$$

Útil para sistemas em que $n(\mathbf{r})$ não varia muito.

Normalmente, para $n(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) + n^-(\mathbf{r})$,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r + \int n(\mathbf{r}) \underbrace{e_c[n(\mathbf{r})]}_{\text{Depende da aproximação}} d^3r. \quad (25)$$

Aproximações de $e_c[n]$: Hedin-Lundqvist, Perdew-Zunger, Vosko-Wilkes-Nusiar, ...

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

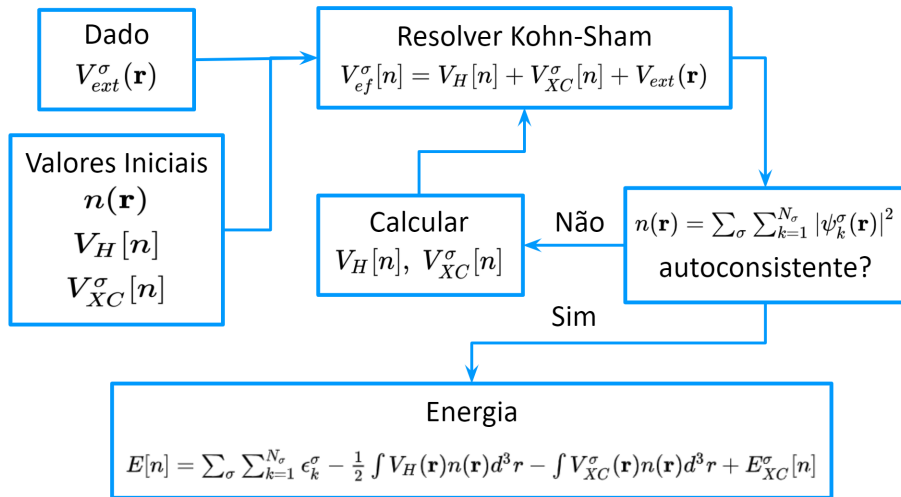
- Ideia original seria considerar variações de $n(\mathbf{r})$ por meio de $|\nabla n(\mathbf{r})|$, $\nabla^2 n(\mathbf{r})$, ...
- GGA descreve melhor efeito de troca e correlação em regiões de baixa densidade do que LDA.
- GGA não descreve bem efeito de longo alcance, como Van der Waals.

Ansatz

$$E_{XC}^{GGA}[n] = E_{XC}^{LDA}[n] + \int n(\mathbf{r}) e_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d^3r. \quad (26)$$

Metodologia

Equações de Kohn-Sham - Autoconsistência



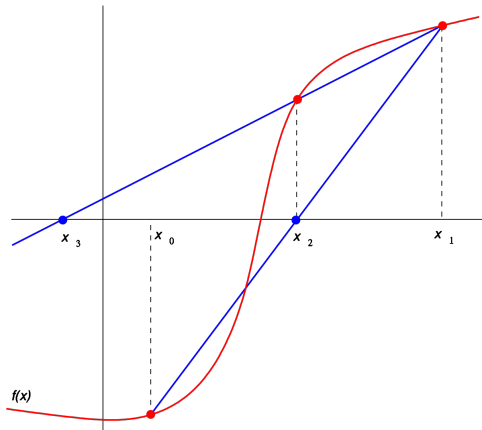
Método da Secante

Buscando obter uma raiz de $f(x)$, encontramos a raiz da reta que passa por $f(x_{i-1})$ e $f(x_i)$

$$\frac{f_i - f_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}(x_{i+1} - x_i) + f_i = 0, \quad (27)$$

portanto

$$\boxed{x_{i+1} = \frac{x_{i-1}f_i - x_if_{i-1}}{f_i - f_{i-1}}}. \quad (28)$$



Algoritmo de Verlet

Para uma equação diferencial do tipo

$$\ddot{x}(t) = F(x, t), \quad (29)$$

pelas expansões de Taylor ao redor de $t = 0$

$$\begin{cases} x(h) = x(0) + h\dot{x}(0) + \frac{h^2}{2}F[x(0), 0] + \frac{h^3}{6}\ddot{x}(0) + \mathcal{O}(h^4) \\ x(-h) = x(0) - h\dot{x}(0) + \frac{h^2}{2}F[x(0), 0] - \frac{h^3}{6}\ddot{x}(0) + \mathcal{O}(h^4) \end{cases}, \quad (30)$$

obtemos

$$\boxed{x(h) = 2x(0) - x(-h) + h^2F[x(0), 0] + \mathcal{O}(h^4)}. \quad (31)$$

Método de Numerov

Para uma equação diferencial do tipo

$$\ddot{x}(t) = f(t)x(t), \quad (32)$$

pelas expansões de Taylor ao redor de $t = 0$

$$\begin{cases} x(h) = x(0) + h\dot{x}(0) + \frac{h^2}{2}f(0)x(0) + \frac{h^3}{6}\ddot{x}(0) + \dots \\ x(-h) = x(0) - h\dot{x}(0) + \frac{h^2}{2}f(0)x(0) - \frac{h^3}{3!}\ddot{x}(0) + \dots \end{cases}, \quad (33)$$

obtemos

$$x(h) - 2x(0) + x(-h) = h^2f(0)x(0) + \frac{h^4}{12}x^{(4)}(0) + \mathcal{O}(h^6). \quad (34)$$

Método de Numerov

Como $x^{(4)}(t)$ é a segunda derivada discreta de $\ddot{x}(t)$,

$$x^{(4)}(0) = \frac{\ddot{x}(h) + \ddot{x}(-h) - 2\ddot{x}(0)}{h^2} = \frac{x(h)f(h) + x(-h)f(-h) - 2f(0)x(0)}{h^2}, \quad (35)$$

temos

$$\left[1 - \frac{h^2}{12}f(h)\right] x(h) + \left[1 - \frac{h^2}{12}f(-h)\right] x(-h) = 2 \left[1 - \frac{5h^2}{12}f(0)\right] x(0) + \mathcal{O}(h^6)$$

↓

$$x(h) = \frac{2 \left[1 + \frac{5h^2}{12}f(0)\right] x(0) - \left[1 - \frac{h^2}{12}f(-h)\right] x(-h)}{\left[1 - \frac{h^2}{12}f(h)\right]} + \mathcal{O}(h^6).$$

(36)

Átomo de Hélio - Resolvendo Kohn-Sham

Pela simetria radial do problema,

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{ef}^\sigma(r) \right] \psi_r(r) &= \epsilon \psi_r(r) \\ -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \frac{u(r)}{r} &= [\epsilon - V_{ef}^\sigma(r)] \frac{u(r)}{r} \\ \frac{d^2 u(r)}{dr^2} &= \underbrace{-2 [\epsilon - V_{ef}^\sigma(r)]}_{f(r)} u(r), \quad u(r) = r \psi_r(r). \end{aligned} \tag{37}$$

Aplicando o método de Numerov (integrando de r_{max} a 0),

$$u(r_{i-1}) = \frac{2 \left[1 + \frac{5h^2}{12} f(r_i) \right] u(r_i) - \left[1 - \frac{h^2}{12} f(r_{i+1}) \right] u(r_{i+1})}{\left[1 - \frac{h^2}{12} f(r_{i-1}) \right]}. \tag{38}$$

Considerando que queremos satisfazer a condição $u(0) = f(\epsilon) = 0$, aplicamos o método da secante (dado um intervalo inicial de energia)

$$\epsilon_{j+1} = \frac{\epsilon_{j-1}u(0)_j - \epsilon_j u(0)_{j-1}}{u(0)_j - u(0)_{j-1}}. \quad (39)$$

Átomo de Hélio - Obtendo o Potencial de Hartree

O potencial de Hartree será (já incluindo uma correção)

$$\begin{aligned} V_H(\mathbf{r}) &= \int \underbrace{\frac{[n^-(\mathbf{r}') + n^+(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Densidade de um orbital}} d^3r' \quad \overbrace{- \int \frac{n^\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'}^{\text{Correção da auto-interação}} \\ &= \int \frac{\overbrace{n_S(\mathbf{r}')}{n_S(\mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \end{aligned} \tag{40}$$

Resolvendo pela equação de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n_S(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{d^2 U(r)}{dr^2} = -4\pi r n_S(r), \quad U(r) = r V_H(r). \tag{41}$$

Átomo de Hélio - Obtendo o Potencial de Hartree

Normalizando como

$$\int |\psi_r(r)|^2 r^2 dr = \int u^2(r) dr = 1 \rightarrow n_s(r) = \frac{\psi_r^2(r)}{4\pi}, \quad (42)$$

temos

$$\frac{d^2 U(r)}{dr^2} = - \overbrace{\frac{u^2(r)}{r}}^{F(r)}, \quad U(0) = 0, \quad U(r_{max}) = 1 \text{ (carga máxima)}. \quad (43)$$

Aplicando o algoritmo de Verlet,

$$\boxed{U(r_{i+1}) = 2U(r_i) - U(r_{i-1}) + h^2 F(r_i)}. \quad (44)$$

Átomo de Hélio - Obtendo Potencial de Troca (LDA)

Sendo

$$\begin{aligned} V_X(r) &= - \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} [n^+(r) + n^-(r)]^{1/3} \\ &= - \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \left[2 \frac{\psi_r(r)^2}{4\pi} \right]^{1/3} \rightarrow \boxed{V_X(r) = - \left[\frac{3u^2(r)}{2\pi^2 r^2} \right]^{1/3}}. \end{aligned} \quad (45)$$

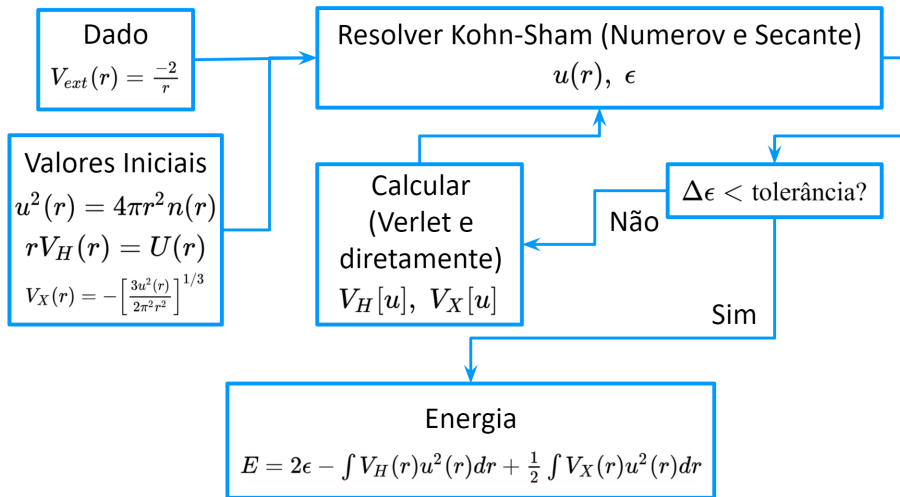
Pela equação 14, a energia total será

$$E = 2\epsilon - \frac{1}{2} \int V_H(r) [n^+(r) + n^-(r)] d^3r - \int V_{X(LDA)}^\sigma(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + E_{X(LDA)}^\sigma[n], \quad (46)$$

i.e.,

$$\boxed{E = 2\epsilon - \int V_H(r) u^2(r) dr + \frac{1}{2} \int V_X(r) u^2(r) dr}, \quad n(r) = \frac{u(r)}{4\pi r^2}. \quad (47)$$

Átomo de Hélio - Autoconsistência



- Finocchi, F. (2011). *Density Functional Theory for Beginners*. Institut des NanoSciences de Paris (INSP), CNRS e University Pierre et Marie Curie. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Density-Functional-Theory-for-Beginners-Basic-and-Finocchi/db71416750ed288f0e1c8d3d821cbb2579517cd4>.
- Martin, Richard M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press. DOI: [10.1017/CB09780511805769](https://doi.org/10.1017/CB09780511805769).

Thijssen, Jos (2007). *Computational Physics*. 2^a ed. Cambridge University Press. DOI: [10.1017/CB09781139171397](https://doi.org/10.1017/CB09781139171397).