

$\int u(x)\omega(y-x)dx$  onde  $\omega(x)$  é uma distribuição, de modo que

$$\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \int \frac{df}{dv} \omega(y-x)dy \quad (2.152)$$

e o caso em que  $\omega$  é a função delta de Dirac, recaímos no caso anterior.

O principal problema do DFT é determinar a forma explícita, aproximada ou não, do funcional universal de energia de Hohenberg-Kohn,  $E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ , afim de resolver o problema variacional e obter a densidade eletrônica para um dado potencial externo,  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ .

## 2.6.2 Método de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham propuseram escrever o funcional de energia de Hohenberg-Kohn na seguinte forma

$$E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{S}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.153)$$

onde  $E_{\text{S}}$  é a energia cinética de elétrons não-interagentes dada por

$$E_{\text{S}}[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.154)$$

com  $|\psi_i\rangle$  sendo os spin-orbitais moleculares de 1 elétron. O termo  $E_{\text{H}}$  é a energia de Hartree da interação coulombiana na aproximação de campo médio dada por

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.155)$$

e, por fim, o termo  $E_{\text{XC}}$  é denominado como funcional de **energia de troca-correlação** (em inglês, *eXchange-Correlation*) e é definido como

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (\langle \hat{T}_e \rangle - E_{\text{S}}[\rho]) + (\langle \hat{V}_{ee} \rangle - E_{\text{H}}[\rho]) \quad (2.156)$$

onde a primeira diferença  $\langle \hat{T}_e \rangle - E_{\text{S}}[\rho]$  representa a diferença de energia cinética entre um sistema elétrons interagentes e um sistema de elétrons não-interagentes, e a segunda diferença  $\langle \hat{V}_{ee} \rangle - E_{\text{H}}[\rho]$  define a diferença entre a energia de interação coulombiana total entre os elétrons e o termo de Hartree de campo médio.

Com isso, os spin-orbitais moleculares de 1 elétron denominados aqui por **spin-orbitais de Kohn-Sham**,  $\psi_i(\mathbf{x})$ , serão usados para calcular a densidade eletrônica na forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.157)$$

e minimizar o funcional de energia eletrônico. Como as funções de onda de 1 elétron devem ser ortonormais, tal que  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , devemos fixar a ortonormalidade dos orbitais durante o

processo de minimização de  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$  através de uma Lagrangeana na forma

$$\mathcal{L}[\rho(\mathbf{r})] = E_0[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} [\langle \psi_j | \psi_i \rangle - \delta_{ij}] \quad (2.158)$$

de modo que o mínimo desse funcional seja obtido por

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.159)$$

que explicitamente fica na forma

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \left\{ E_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right\}, \quad (2.160)$$

e usando o fato que para qualquer funcional da densidade podemos usar a regra da cadeia na forma

$$\frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.161)$$

chegamos a

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.162)$$

que consiste num conjunto de  $N$  equações de autovalores e autovetores conhecidas como **equações de Kohn-Sham**. Desta forma, o método de Kohn-Sham consiste em resolver o problema eletrônico a partir de um sistema auxiliar constituído de elétrons não-interagentes mas sujeitos a um potencial efetivo dado por  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  onde o potencial de Hartree é calculado por

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.163)$$

e o potencial de troca e correlação definido como

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.164)$$

### 2.6.3 Método Auto-Consistente

Assim, como no caso de Hartree-Fock, podemos usar modelos restritos ou irrestritos para resolver as equações de Kohn-Sham, como RKS ou KS, respectivamente.

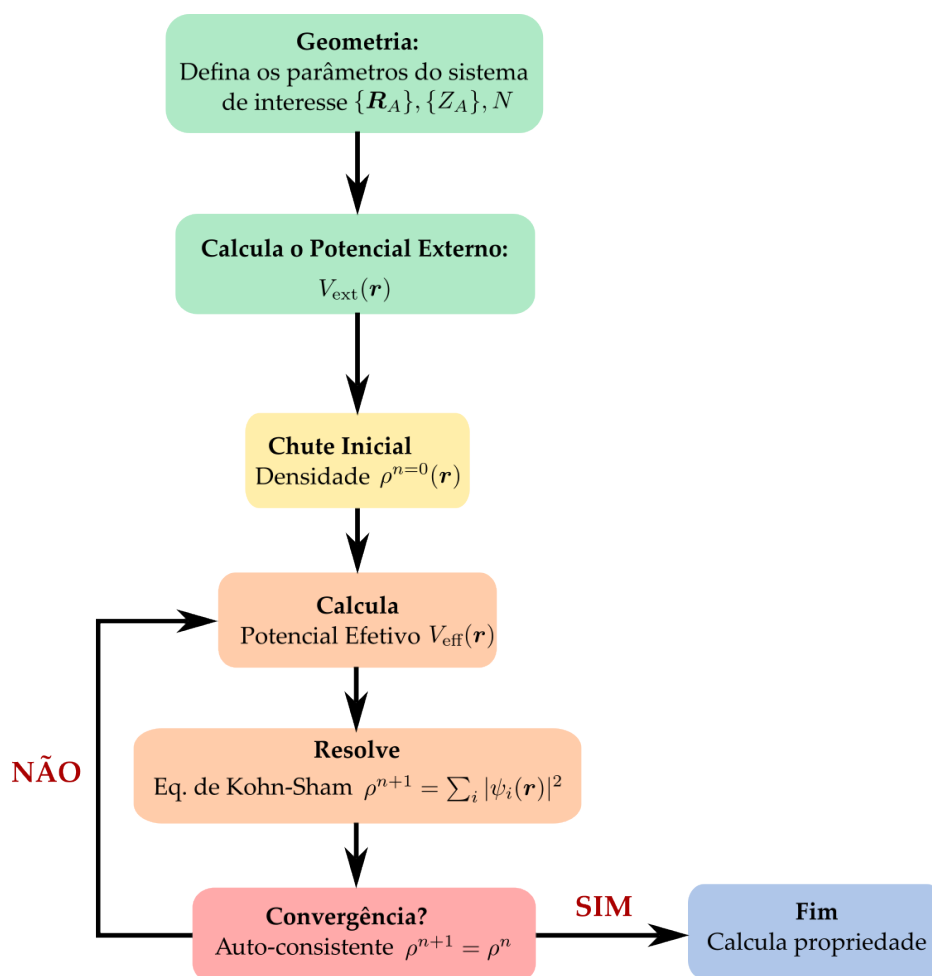
O procedimento auto-consistente é descrito como

1. Decida a geometria do sistema que deseja resolver:  $\{R_A\}, \{Z_A\}, N$  e defina o tipo de

conjunto de base;

2. Calcule o potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ;
3. Inicialize o método com um chute inicial para a densidade  $\rho^{n=0}(\mathbf{r})$ ;
4. Calcule o potencial efetivo  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ;
5. Resolva as Eq de Kohn-Sham para nova densidade  $\rho^{n+1}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ ;
6. Verifique a convergência  $\rho^{n+1} = \rho^n$ . Se for verdadeiro, pare o cálculo e siga para o item 7. Caso contrário volte ao item 4.
7. Por fim, obtenha a forma dos orbitais moleculares (MO) a partir de  $\psi_i(\mathbf{r})$  e as energias dos MOs a partir de  $\epsilon_i$ .

Isso pode ser representado graficamente por um fluxograma como na Fig. 2.4.



**Figura 2.4:** Método auto-consistente (SCF) para resolução das equações de Kohn-Sham.

### 2.6.4 Energia Total

A energia total do sistema será dada então por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.165)$$

### 2.6.5 Funcionais de troca e correlação

Embora a energia  $E_0$  possa, em princípio, ser calculada a partir do método de Kohn-Sham, não se conhece a forma exata do funcional de troca-correlação  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Há um desenvolvimento extenso de funcionais  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  aproximados para descrever uma gama de propriedades físicas distintas.

#### Aproximação da densidade local (LDA)

Para o gás de elétrons uniforme, o funcional de troca será dado por:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.166)$$

E para a aproximação de um gás de elétrons uniforme podemos usar a aproximação de Slater, dando para o termo de troca:

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.167)$$

de modo que a derivada funcional seja

$$V_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x}{\delta \rho(\mathbf{r})} = - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3}. \quad (2.168)$$

Existem várias expressões para a energia de correlação  $E_c^{\text{LDA}}$  que foram obtidas por ajuste aos resultados de cálculos precisos de Monte Carlo Quântico (QMC) de Ceperley e Alder para o gás eletrônico uniforme. Essas expressões são bastante complexas e geralmente são referidas por suas abreviações, como VWN, VWN5, CAPZ, entre outras. Apesar disso, elas produzem resultados muito semelhantes quando utilizadas em cálculos moleculares.

#### Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

Motivado pelo trabalho de Weizsäcker, que introduziu um termo de gradiente na energia cinética do modelo de Thomas-Fermi, podemos adotar que

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.169)$$

tal que a derivada funcional seja

$$V_{xc}^{\text{GGA}}[\mathbf{r}] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right) \quad (2.170)$$

Assim, diferentes escolhas para  $f$  nos permitem descrever melhor as inomogeneidades da distribuição eletrônica. Um dos funcionais mais conhecidos e utilizados é o **PBE**, cujo funcional de troca é escrito como

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] F_x^{\text{PBE}}(s) d\mathbf{r} \quad (2.171)$$

com

$$s = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_F \rho(\mathbf{r})}, \quad \text{e} \quad k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (2.172)$$

com os termos de ordem mais baixa de  $F_x$  dados como

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \frac{10}{81}s^2 + \frac{146}{2025}s^2 + \dots \quad (2.173)$$

E de forma semelhante, o funcional de correlação é escrito como

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] F_c^{\text{PBE}}(t) d\mathbf{r} \quad (2.174)$$

com

$$t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_s \rho(\mathbf{r})}, \quad \text{e} \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}, \quad (2.175)$$

onde  $k_s$  é o vetor de onda de Thomas–Fermi.

Assim como PBE existem outros funcionais que são derivados de primeiros princípios (**funcionais físicos**)

- Troca: B86, LG, P, PBE, mPBE
- Correlação: PW91

Outros funcionais contem parâmetros cujos valores são fitados para reproduzir experimentos ou cálculos mais acurados (**funcionais químicos**)

- Troca: B (de Becke), CAM, FT97, O, PW, mPW, X
- Correlação: B88, P86, LYP

### Aproximações Meta-Generalizadas (meta-GGA)

Nelas são introduzidas formas de derivadas de ordem mais alta:

$$E_{xc}^{\text{meta-GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{\text{meta-GGA}}(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, \tau) d\mathbf{r}, \quad (2.176)$$

onde  $\tau(\mathbf{r})$  é a densidade de energia cinética não-interagente, dada por:

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.177)$$

Alguns funcionais famosos são B95, B98, ISM, KCIS, PKZB, TPSS, VSXC e SCAN.

### Funcionais Híbridos

São funcionais baseados no princípio da combinação aditiva como o **PBE0** dado por

$$E_{XC}^{PBE0}[\rho] = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (2.178)$$

Outros funcionais híbridos usam como termo de troca a energia de Hartree-Fock dada por

$$E_X^{HF} = - \sum_i \sum_j \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.179)$$

com  $\psi_i$  sendo os MO de Kohn-Sham. Assim, adotam outra parametrização na forma de

$$E_{XC}[\rho] = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.180)$$

com o mais famoso sendo funcional de **B3LYP** que usa  $a_0 = 0,2$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  com os funcionais  $E_X^{B88}$  e  $E_C^{LYP}$ .

Outros funcionais híbridos são B1PW91, B1LYP, B1B95, mPW1PW91 e PBE1PBE.

### Vantagens e Desvantagens

- **LDA:**

- descreve ligações covalentes, átomos e metais razoavelmente bem;
- cancelamento de erros sistemáticos;
- subestima  $E_x$  e superestima  $E_c$ ;
- superestima energia de ligação e subestima comprimentos;
- problema com ligações de hidrogênio;
- incapaz de incluir interações de longo alcance.

- **GGA:**

- descreve inhomogeneidades;
- não-empíricos: PBE
- empíricos: B88, LYP.

- **meta-GGA:**

- mais custosos computacionalmente.
- **Híbridos:**
  - mais versáteis;
  - PBE0 e B3LYP são os mais usados.

Programas de Química Quântica oferecem uma grande variedade de funcionais, e selecionar um funcional adequado pode ser uma tarefa desafiadora. Para escolher um funcional, você deve:

- Pesquisar na literatura cálculos realizados em materiais e propriedades semelhante (muitas propriedades além da energia podem ser calculadas por DFT)
- Comparar os funcionais “candidatos” buscando, nas publicações que descrevem seu desenvolvimento, os pontos fortes e fracos — especialmente em relação ao tipo de cálculo que você deseja realizar;
- Verificar como seus funcionais candidatos se comportam com diferentes conjuntos de base (funcionais com parâmetros empíricos às vezes produzem melhores resultados com conjuntos de base “médios”, se foram parametrizados para isso);
- Realizar alguns cálculos de “calibração” em moléculas pequenas similares às que você deseja estudar, para comparar a precisão dos funcionais e conjuntos de base possíveis, decidindo assim qual combinação é melhor para os cálculos “definitivos”;
- Você pode até criar seus próprios funcionais, combinando funcionais de troca e correlação disponíveis — mas é essencial saber exatamente o que está fazendo;
- Verifique, verifique e verifique novamente a literatura! Simulações computacionais de materiais consomem muito tempo de processamento. É extremamente frustrante descobrir que os cálculos que você rodou por 6 meses são inúteis!

### Digressão 4: Otimização da geometria da água

Method	Bond (Å)	Angle (°)
LDA/STO-3G	1.031	96.74
BLYP/STO-3G	1.044	96.19
PBE/STO-3G	1.037	96.16
TPSS/STO-3G	1.039	96.15
B3LYP/STO-3G	1.027	97.18
Experiment	0.958	104.48

Method	Bond (Å)	Angle (°)
LDA/6-31++G**	0.974	105.86
BLYP/6-31++G**	0.976	105.00
PBE/6-31++G**	0.973	104.86
TPSS/6-31++G**	0.972	104.96
B3LYP/6-31++G**	0.965	105.71
Experiment	0.958	104.48

Method	Bond (Å)	Angle (°)
LDA/cc-pVTZ	0.970	104.36
BLYP/cc-pVTZ	0.971	103.83
PBE/cc-pVTZ	0.969	103.57
TPSS/cc-pVTZ	0.968	103.73
B3LYP/cc-pVTZ	0.961	104.56
Experiment	0.958	104.48

