



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Engenharia Química - PEQ/COPPE

COQ 875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos | 2025.2

Lista 04 - DFT

Prof. Elvis Soares

Data de Entrega: 14/8/25

1. **Derivadas Funcionais:** Um dos primeiros modelos de DFT foi o modelo de Thomas-Fermi-Weisacker que consistia em escrever o funcional de energia eletrônica como sendo a soma

$$E[\rho] = E_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{W}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{X}}^{(\text{LDA})}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

com o funcional de Thomas-Fermi definido como

$$E_{\text{TF}}[\rho] = C \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r},$$

o funcional de Weisacker definido como

$$E_{\text{W}}[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{(\nabla \rho(\mathbf{r}))^2}{\rho(\mathbf{r})} \, d\mathbf{r},$$

o funcional de Hartree definido como

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

e o termo de troca LDA dado por

$$E_{\text{X}}^{(\text{LDA})}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

- (a) Determine a derivada do funcional de Thomas-Fermi $E_{\text{TF}}[\rho]$.

$\frac{\delta E_{\text{TF}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C \rho^{2/3}(\mathbf{r})$

- (b) Determine a derivada do funcional de Weisacker $E_{\text{W}}[\rho]$.

$$\frac{\delta E_W[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{4\rho(\mathbf{r})} \left[\frac{1}{2} \frac{(\nabla \rho(\mathbf{r}))^2}{\rho(\mathbf{r})} - \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \right]$$

(c) Determine a derivada do funcional de Hartree $E_H[\rho]$.

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

(d) Determine a derivada do funcional de troca LDA $E_X^{(LDA)}[\rho]$.

$$\frac{\delta E_X^{(LDA)}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r})$$

2. **PySCF:** Usando como base o notebook *PySCF_DFT.ipynb* e a geometria da molécula de benzeno como dada na Tabela 1. Utilize o conjunto de base 6-31G** e o método *RKS* com o funcional *B3LYP* nos cálculos.

Átomo	x	y	z
C	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.511836	0.164215	0.944224
C	-1.284250	-0.549019	-0.011771
H	-1.771386	-0.811936	0.923151
C	-1.942296	-0.760130	-1.225524
H	-2.941277	-1.187279	-1.234725
C	-1.316129	-0.422227	-2.427427
H	-1.828115	-0.586511	-3.371559
C	-0.031878	0.126791	-2.415621
H	0.455165	0.389671	-3.350600
C	0.626209	0.337920	-1.201886
H	1.625193	0.765070	-1.192671

Tabela 1: Posição dos átomos da molécula de Benzeno.

(a) Determine a energia total da molécula no estado fundamental.

$$E = -232.253 \text{ u.a.} = -6319.929 \text{ eV},$$

(b) Determine as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unnoncupied Molecular Orbital). Qual a diferença de energia entre eles? Qual seria o comprimento de onda da luz incidente para dar exatamente essa energia? Em qual faixa do espectro eletromagnético está esse comprimento de onda?

$$\begin{aligned} E_{\text{homo}} &= -0.247 \text{ Ha} = -6.721 \text{ eV}, \\ E_{\text{lumo}} &= 0.0026 \text{ Ha} = 0.071 \text{ eV}, \\ \Delta E &= 0.2496 \text{ Ha} = 6.792 \text{ eV}, \\ \lambda &= 182 \text{ nm} - \text{ultravioleta} \end{aligned}$$