

# TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica

A.C.PEDROZA\*

Universidade de Brasília

## Resumo

*O presente trabalho tem o propósito de servir de introdução à Teoria do Funcional da Densidade (DFT), apresentando-a como uma alternativa para descrever de forma realística um sistema com muitos elétrons. Os teoremas básicos são provados. As abordagens Livre de Orbitais e de Kohn-Sham são discutidas. Alguns resultados obtidos com as aproximações mais usadas para a DFT dão uma idéia da qualidade dessas aproximações.*

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade. DFT. LDA. PBE. B3LYP.

## Abstract

*This work aims to provide an introduction to the Density Functional Theory (DFT), presenting it as an alternative to realistically describe a system with many electrons. The basic theorems are proved and the Free Orbital and Kohn-Sham approaches are discussed. Some results given by the most usual approximations to DFT illustrate the quality of these approximations.*

## I. INTRODUÇÃO

A Mecânica Quântica não relativística pode ser apresentada por seis postulados básicos[1], entre os quais destacamos:

1- O Estado Físico de um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo é descrito por uma Função de Onda  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ .

2- A evolução temporal desse sistema é dada pela Equação de Schrödinger dependente do

tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1)$$

Obs.: Num caso geral,  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ , onde  $\mathbf{r}$  e  $\sigma$  correspondem, respectivamente, à coordenada espacial e à de spin. No entanto, a partir deste ponto, vamos nos restringir apenas às coordenadas espaciais.

Se o potencial externo aos elétrons não depende

\*Instituto de Física e Centro Internacional de Física da Matéria Condensada

do tempo, então, a parte temporal da Função de Onda pode ser facilmente obtida, restando, conseqüentemente, a parte envolvendo a posição, a qual satisfaz a Equação de Schrödinger Independente do Tempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

com a hamiltoniana  $\hat{H}$  sendo dada por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N w(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (3)$$

onde, o primeiro termo representa o operador Energia Cinética, o segundo o operador (Energia) Potencial externo aos elétrons e o último termo o operador (Energia) de repulsão entre os elétrons. Por exemplo, no caso de um átomo com N elétrons, teríamos:

$$w(\mathbf{r}_i) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} \quad (4)$$

$$v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5)$$

Usando as energias em unidades de Hartree ( 1 Ha  $\simeq$  27,210 eV) e as distâncias em múltiplos do Raio de Bohr,  $a_0$  ( $a_0 \simeq 0,529 \text{ \AA}$ ). A hamiltoniana torna-se, então,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N w(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (6)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (2) por  $\Psi^*$  e integrando em todas as variáveis obtemos,

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (7)$$

ou seja, a Energia pode ser obtida como o valor esperado da hamiltoniana e é um funcional<sup>1</sup> da Função de Onda  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$ .

Ora, a Função de Onda  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$  solução da equação (2) será uma função de 3N variáveis. Quando  $N > 1$ , essa equação não possui solução analítica e sim soluções numéricas, as quais podem tornarem-se bastante complexas.

Por exemplo, no caso do átomo de Ne :

há 10 elétrons;

há 30 coordenadas (apenas a parte espacial);

há  $10^{30}$  dados para uma malha de 10 pontos;

há a necessidade de  $10^{30}$  bytes para armazenar os dados;

$10^{12}$  bytes é a capacidade típica de um HD externo;

há a necessidade de  $10^{18}$  HDs para armazenar esses dados; o que resultaria

numa massa de  $10^{17}$  Kg (considerando 100g cada Hd);

para se ter uma ideia do que isso representa,

$10^{24}$  Kg é a massa da Terra

Assim, o problema de N elétrons pode tornar-se inviável, se tratado à "força bruta". Felizmente, para obter os valores esperados das grandezas físicas conhecidas não há a necessidade de obter todas as informações contidas na Função de Onda.

Isso foi mostrado por P.Hohenberg e W.Kohn[2] ao construírem as bases da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

## II. FUNDAMENTOS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Na DFT a grandeza fundamental é a Densidade Eletrônica.

Na Mecânica Quântica, o produto  $\Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$  é interpretado como sendo a Densidade de Probabi-

<sup>1</sup>Funcional é uma correspondência, no sentido matemático, entre uma função e um número. Uma integral  $F[f(x)] = \int_a^b f(x)dx$  é um exemplo de funcional: a cada função  $f(x)$  associamos o número que resulta do cálculo da integral.

lidade de encontrar um elétron cujo estado físico, num certo instante, é descrito pela Função de Onda  $\psi(\mathbf{r})$ .

Portanto, é razoável definir a Densidade Eletrônica como sendo essa densidade vezes a carga do elétron, ou seja,  $\rho(\mathbf{r}) = e\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ , onde  $e$  é o módulo da carga do elétron. Num sistema conveniente de unidades atômicas, podemos escrever  $\rho(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ .

Se, por outro lado, um sistema microscópico possui  $N$  elétrons, então, a Densidade Eletrônica é definida como sendo:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2, d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (8)$$

ou seja, a integral representa a Densidade de Probabilidade de encontrar um elétron (qualquer um, pois eles são indistinguíveis) na posição  $\mathbf{r}$  independente da posição dos outros ( $N-1$ ) elétrons. O fator  $N$ , por sua vez, é introduzido de forma que a integral  $\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$  seja igual ao número total de elétrons,  $N$ .

Em todos sistemas com  $N$  elétrons, a interação entre eles é a repulsão coulombiana. Por exemplo, num sistema com quatro elétrons, como o átomo neutro do Berílio ou o íon positivo do Boro, a interação entre esses elétrons é sempre a mesma. O que os tornam, então, diferentes? A resposta está nos respectivos potenciais externos a esses elétrons, ou seja, nos potenciais atrativos  $w(\mathbf{r})$  que os respectivos núcleos exercem num caso e no outro.

Assim, em cada caso,  $w(\mathbf{r})$  determina a hamiltoniana do sistema, a qual permite obter a correspondente Função de Onda e daí obter a Densidade Eletrônica de cada sistema. Do ponto de vista matemático, temos a seguinte aplicação:

$$A : w(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (9)$$

A DFT mostra que esta aplicação é inversível, isto é:

$$A^{-1} : \rho(\mathbf{r}) \Rightarrow w(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Em consequência,  $\rho(\mathbf{r})$  determina  $\hat{H}$ . Isso resulta no seguinte teorema[2]

**TEOREMA I:** A Função de Onda do Estado Fundamental  $\psi$ , assim, todas as propriedades deste estado são funcionais da Densidade Eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , e univocamente determinada por essa Densidade.

Demonstração: (caso não degenerado)

-Suponhamos, por hipótese, que existam dois potenciais externos  $w_1(\mathbf{r})$  e  $w_2(\mathbf{r})$ , com  $w_1(\mathbf{r}) - w_2(\mathbf{r}) \neq cte$ . Pela Equação de Schrödinger,  $w_1(\mathbf{r})$  determina  $\psi_1$  e  $E_1$ ; e  $w_2(\mathbf{r})$  determina  $\psi_2$  e  $E_2$ , mas ambos determinam a mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$ .

A energia total é dada pelo valor esperado da hamiltoniana,

$$E_w[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{W} + \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (11)$$

onde,  $\hat{W}$ ,  $\hat{T}$  e  $\hat{V}$  são, respectivamente, o operador Potencial Externo, Energia Cinética e Repulsão entre os elétrons.

Podemos mostrar que o valor esperado do potencial externo aos elétrons, por ser local, é dado por:

$$\int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (12)$$

Em geral,

$$E_w[\rho] = \langle \psi | \hat{H}_w | \psi \rangle = \int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (13)$$

No caso particular de  $E_1$ , será dada por

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_{w_1} | \psi_1 \rangle = \int w_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_1 \rangle \quad (14)$$

e de  $E_2$ , será dada por

$$E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H}_{w_2} | \psi_2 \rangle = \int w_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \langle \psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_2 \rangle \quad (15)$$

$E_1$  é Energia do Estado Fundamental, ou seja, ela é o menor valor esperado de  $\hat{H}_{w_1}$ , logo,

$$E_1 << \psi_2 | \hat{H}_{w_1} | \psi_2 > \quad (16)$$

onde,

$$\begin{aligned} < \psi_2 | \hat{H}_{w_1} | \psi_2 > = \int w_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r + \\ < \psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_2 > \end{aligned} \quad (17)$$

logo,

$$E_1 < \int w_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r + < \psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_2 > \quad (18)$$

O primeiro termo do lado direito da equação acima,  $\int w_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r$ , pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \int w_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r = \\ \int [w_1(\mathbf{r}) - w_2(\mathbf{r}) + w_2(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r \end{aligned} \quad (19)$$

daí resulta que

$$\begin{aligned} E_1 < \int [w_1(\mathbf{r}) - w_2(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r + \\ \int w_2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r + < \psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_2 > \end{aligned} \quad (20)$$

a soma dos dois últimos termos corresponde a  $E_2$ ; portanto,

$$\begin{aligned} E_1 < \int [w_1(\mathbf{r}) - w_2(\mathbf{r})] d^3 r + \\ \int w_2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r + E_2 \end{aligned} \quad (21)$$

Agora, se é  $E_2$  a Energia do Estado Fundamental, então, por um procedimento análogo ao que acabamos de fazer, obteríamos

$$\begin{aligned} E_2 < \int [w_2(\mathbf{r}) - w_1(\mathbf{r})] d^3 r + \\ \int w_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r + E_1 \end{aligned} \quad (22)$$

Adicionando as duas equações acima, chegamos ao absurdo matemático

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (23)$$

Portanto, assumir que existam dois potenciais externos aos elétrons, diferindo por mais do que uma constante, gerando a mesma densidade eletrônica do Estado Fundamental leva a uma contradição matemática. Assim, dada a Densidade Eletrônica do Estado Fundamental, então, o potencial externo aos elétrons está determinado. Ou seja, ele é um funcional da densidade. Por sua vez, se o potencial externo está determinado, então, a hamiltoniana também estará determinada. Ou seja, ela também será um funcional da densidade. Ora, conhecida a hamiltoniana, a Função de Onda pode ser obtida e com ela o valor esperado de qualquer grandeza física do sistema descrito pela hamiltoniana. Consequentemente, eles são também funcionais da densidade.

Em particular, a Energia de qualquer estado eletrônico - mesmo os excitados- do sistema descrito por essa hamiltoniana, são determinados pela densidade eletrônica do Estado Fundamental, ou seja, ela é um funcional dessa da densidade eletrônica, uma função de apenas três variáveis e independente do número de elétrons de um sistema!

P.Hohenberg e W. Kohn [2] também mostraram o

**TEOREMA II:** O Funcional de Energia,  $E[\rho]$  para o Estado Fundamental, para um dado potencial externo  $w(\mathbf{r})$ , é estacionário com respeito às variações da Densidade Eletrônica  $\rho$  e atinge o seu mínimo quando  $\rho$  for a densidade eletrônica do Estado Fundamental.

A prova é decorrente de dois fatos: primeiro de a densidade eletrônica determinar o potencial externo e, consequentemente, a função de onda; segundo, de o valor esperado da hamiltoniana ser o menor possível quando calculado com relação à

função de onda que descreve o estado fundamental. Assim, dado um potencial externo aos elétrons  $w(\mathbf{r})$ , suponhamos que a afirmação do teorema fosse falsa, isto é, que existisse uma outra densidade  $\rho'$  diferente de  $\rho$  por mais que uma constante e que produzisse  $E_w[\rho'] < E_w[\rho]$ . Pelo Teorema I,  $\rho'$  determina uma função de onda  $\psi'$ , enquanto  $\rho$ , a densidade do estado fundamental, determinaria a função de onda  $\psi$  que descreve o estado fundamental. A desigualdade anterior é equivalente à  $\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ . No entanto, como  $\psi$  é função de onda que descreve o estado fundamental o valor esperado que ela produz deve ser o menor possível, logo, a desigualdade acima entre os valores esperados não pode ocorrer. Em consequência, a hipótese inicial de se ter  $E[\rho'] < E[\rho]$  está incorreta e, portanto,  $E[\rho]$  atinge o seu mínimo quando  $\rho$  for a densidade eletrônica do Estado Fundamental.

A consequência desse teorema é que a Energia do Estado Fundamental de um sistema com  $N$  elétrons pode ser obtida variando-se  $\rho(\mathbf{r})$  até que o mínimo de  $E[\rho]$  seja encontrado. A densidade  $\rho_0$  que produz esse mínimo é a Densidade Eletrônica do Estado Fundamental e o correspondente  $E[\rho_0]$  é a Energia do Estado Fundamental. Como estamos tratando com um sistema de  $N$  elétrons, os  $\rho$  que participam desse processo variacional devem obedecer ao vínculo  $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$ .

Assim,  $E_w[\rho]$  satisfaz um Princípio Variacional:

$$\frac{\delta(E_w[\rho] - \lambda \int \rho(\mathbf{r}) d^3r)}{\delta\rho} = 0 \quad (24)$$

onde, o símbolo  $\delta$  indica que se trata de uma derivada funcional<sup>2</sup>; e  $\lambda$  é um multiplicador de Lagrange.

Nessa abordagem para se obter a Energia e a Densidade Eletrônica do Estado Fundamental, dois problemas surgem:

(i) os teoremas I e II são teoremas de existên-

<sup>2</sup>A derivada funcional de  $F[\phi(x)]$   
 $\frac{\delta F[\phi]}{\delta\phi(y)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[\phi(x) + \epsilon\delta(x-y)] - F[\phi(x)]}{\epsilon}$ .

cia, ou seja, eles garantem que existe o funcional  $E_w[\rho]$  e que a Energia pode ser obtida num processo variacional, mas eles não indicam como obter a expressão para este funcional  $E_w[\rho]$ ; e

(ii) não é verdadeiro que toda função  $\rho(\mathbf{r})$ , obedecendo ao vínculo  $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$ , seja densidade do Estado Fundamental de algum sistema com  $N$  elétrons sujeitos a um potencial externo local  $w(\mathbf{r})$ .

O segundo problema é chamado de problema da  $w$ -representatividade e pode ser contornado apresentando a DFT com outra abordagem [3].

Já o primeiro problema é bem mais complicado e, como veremos, só pode ser resolvido de forma aproximada. Da equação (12) temos que

$$E_w[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r + \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (25)$$

como  $\psi$  é um funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , então, o segundo e o terceiro termos do lado direito da equação acima também são funcionais de  $\rho(\mathbf{r})$ , ou seja,

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (26)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal, no sentido de que sua expressão independe do potencial externo  $w(\mathbf{r})$ . O grande problema é que esse funcional universal não é conhecido. Ainda assim, formalmente, podemos escrever o funcional para a Energia como,

$$E_w[\rho] = \int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r + F[\rho] \quad (27)$$

de tal forma que calculando a derivada funcional indicada na equação (24) obteremos,

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho} + w(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (28)$$

Ora, de um ponto de vista clássico, se a densidade eletrônica num ponto  $\mathbf{r}$  vale  $\rho(\mathbf{r})$  e em outro

com relação à  $\phi$  é definida como

ponto  $\mathbf{r}'$  vale  $\rho(\mathbf{r}')$ , então, a energia de interação entre essas densidades é dada por

$$V[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d^3r \quad (29)$$

Assim, é razoável, escrever o funcional  $F[\rho]$  como  $F[\rho] = T[\rho] + V[\rho]$ , com  $V[\rho]$  sendo dado pela expressão acima. Dessa maneira, o funcional desconhecido passa ser o termo cinético,  $T[\rho]$ , o qual incorpora tanto a contribuição da Energia Cinética como as diferenças que se obtém ao passar da interação coulombiana clássica para o regime quântico. Em consequência dessa forma para  $F[\rho]$ , a equação oriunda do Princípio Variacional torna-se,

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} + w(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (30)$$

Por sua vez, a derivada funcional de  $V[\rho]$  é dada por<sup>3</sup>,

$$\frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} = \int \rho(\mathbf{r}')v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')d^3r = V_H(\mathbf{r}) \quad (31)$$

Este potencial,  $V_H(\mathbf{r})$ , é chamado, por razões históricas, de Potencial de Hartree.

A equação (30) torna-se, então,

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (32)$$

Resumindo, o problema passa a ser encontrar o funcional  $T[\rho]$  correspondente à Energia Cinética. Isto é **uma questão fundamental para a DFT**; mas não trivial!

Nas publicações, essa linha de pesquisa que procura encontrar uma boa aproximação para  $T[\rho]$  é chamada de Teoria do Funcional da Densidade Livre de Orbitais; OF-DFT é o acrônimo em inglês. Vejamos alguns exemplos disso.

### III. APROXIMAÇÕES PARA $T[\rho]$

#### a- Aproximação de Thomas-Fermi

Esta aproximação foi proposta concomitantemente por Thomas e por E.Fermi[4] muito antes do trabalho de W.Kohn e P. Hohenberg. Ela foi construída para um tratar um “gás homogêneo de elétrons não interagentes”, isto é, um sistema-modelo de elétrons sem a repulsão coulombiana entre eles e com uma densidade constante em qualquer ponto. Nessa aproximação, o termo  $T[\rho]$  é dado por

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3}d^3r \quad (33)$$

Essa aproximação é de fácil implementação, mas apresenta vários inconvenientes

- i) é correta apenas no limite  $Z \rightarrow \infty$ ;
- ii) não prevê estrutura de camadas para os átomos;
- iii) os átomos não se ligam para formar moléculas ou sólidos;
- iv) a densidade de carga no núcleo seria infinita;
- v) a densidade eletrônica decai com  $r^{-6}$ , em lugar de decair exponencialmente.
- vi) resultados numéricos de energias eletrônicas de átomos e moléculas são decepcionantes.

#### b- Aproximação de von-Weizsäcker

Como a aproximação de TF não produzia bons resultados, von Weizsäcker [5] propôs tratar o caráter não homogêneo das densidades eletrônicas incluindo um termo contendo o respectivo gradiente dessas densidades. Assim, além de  $T_{TF}[\rho]$ , deveria aparecer um termo dado por

$$T_{vW}[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}d^3r \quad (34)$$

A adição do funcional  $T_{vW}$  ao termo de Thomas-Fermi produz um funcional correto para sistemas com um ou dois elétrons. Além disso, com o seu

<sup>3</sup>Se  $F[\varphi] = \int g[\varphi]\varphi(x)dx$ , então,  $\frac{\delta F[\varphi]}{\delta \varphi(y)} = \frac{\partial g[\varphi]}{\partial \varphi(y)}\varphi(y) + g[\varphi(y)]$

uso, os cálculos prevem a estabilidade de íons negativos e de moléculas; a densidade eletrônica decai exponencialmente para longas distâncias e tende a valores finitos próximo dos núcleos atômicos. No entanto, ela também não prevê a estrutura de camadas para os átomos com mais de dois elétrons.

Várias outras aproximações para  $T[\rho]$  foram feitas[6][7], mas com sucesso apenas razoável. A principal razão desse insucesso, é o fato de a contribuição da Energia Cinética ser, em geral, da mesma ordem de grandeza da Energia Total. Consequentemente, erros cometidos no termo cinético podem acarretar erros consideráveis na energia total e na densidade eletrônica obtida do processo de minimização. Além disso, mesmo nos casos onde elas obtêm sucesso, os resultados obtidos ficam aquém da precisão obtida com a formulação desenvolvida por W. Kohn e L. Sham [8] para a DFT.

No entanto, pelo fato de ser um procedimento extremamente simplificador dos cálculos e, assim, potencialmente, aplicável a sistemas com milhares de elétrons, essa abordagem continua ativa.

Portanto, caro leitor, se você quer um problema desafiador, mas bem definido, a proposição de um funcional para o termo cinético é convidativa.

#### IV. EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

A formulação elaborada por W.Kohn e L.Sham para a DFT provocou, ao longo do tempo, uma revolução nos estudos de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Eles partiram de uma outra proposta para o funcional  $F[\rho]$ , qual seja,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(r')d^3rd^3r' + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (35)$$

onde,  $T_0[\rho]$  é o funcional da Energia Cinética de um sistema-modelo de **elétrons sem interação**<sup>4</sup>,

mas com a mesma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .

Já o funcional  $E_{xc}[\rho]$ , chamado de funcional da Energia de Troca-e-Correlação, incorpora tanto a diferença entre o real funcional para a Energia Cinética e o funcional para a Energia Cinética de um sistema de elétrons não interagentes, como a diferença entre o real funcional para a Energia de repulsiva de interação entre os elétrons e o seu equivalente clássico dado pelo Potencial de Hartree.

Assim,

$$E_w[\rho] = T_0[\rho] + \int w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(r')d^3rd^3r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (36)$$

Usando o Princípio Variacional,

$$\frac{\delta T_0}{\delta \rho(\mathbf{r})} + w(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (37)$$

onde,  $V_H(\mathbf{r})$  é dado pela equação (31) e

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (38)$$

Ora, os segundo, terceiro e quarto termos da equação (37) são potenciais locais, isto é, só dependem de  $\mathbf{r}$ . Assim podemos definir,

$$w_{efe}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (39)$$

então, a equação (35) torna-se

$$\frac{\delta T_0}{\delta \rho(\mathbf{r})} + w_{efe}(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (40)$$

Esta última equação é idêntica à equação que obteríamos se tivéssemos um sistema constituído de N elétrons **não interagentes** submetidos a um potencial externo  $w_{efe}(\mathbf{r})$  produzindo uma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . No entanto, se não há interação entre esses elétrons, então, o estado físico de cada deles é descrito por uma função  $\varphi_i(\mathbf{r})$  que é

<sup>4</sup>neste caso, o sistema não seria homogêneo tal como na construção de  $T[\rho]$  segundo Thomas-Fermi.

solução da equação de Schrödinger, em unidades atômicas,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + w_{efe}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (41)$$

com  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ .

As grandezas  $\varepsilon_i = \lambda_i$ , multiplicadores de Lagrange, são interpretadas como as respectivas energias de cada elétron; e a densidade eletrônica é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (42)$$

Ora, se as equações são idênticas, as soluções são idênticas. Assim,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (43)$$

As equações (42) e (43) são chamadas de Equações de Kohn-Sham.

Observemos que para obtermos as funções  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , soluções dessas equações, precisamos conhecer os potenciais  $V_H(\mathbf{r})$  e  $v_{xc}(\mathbf{r})$ , os quais dependem da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Ora essa densidade é dada pela equação (42), a qual depende dos  $\varphi_i(\mathbf{r})$  que estamos procurando obter! A solução para esse impasse é alcançada de forma auto-consistente, ou seja, parte-se de funções  $\varphi_i(\mathbf{r})$  iniciais (por exemplo, funções de onda para o átomo de hidrogênio ou obtida de outros cálculos de estrutura eletrônica), constrói-se, via equação (42), uma densidade inicial  $\rho_0(\mathbf{r})$  e com ela obtém-se os potenciais  $V_H(\mathbf{r})$  e  $v_{xc}(\mathbf{r})$ . Resolve-se a equação (43) e obtém-se as novas funções  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Se elas forem iguais às iniciais, o problema está resolvido; caso contrário, usam-se essas últimas funções de uma partícula para recomeçar o processo, o qual continua até que a função  $\varphi_i(\mathbf{r})$  de “entrada” seja igual à função  $\varphi_i(\mathbf{r})$  de “saída”.

Resumindo, na abordagem de Kohn-Sham em lugar de encontrarmos uma função de  $3N$  variáveis,

temos que encontrar  $N$  funções de três variáveis. Isso, de certa forma, reduz a proposta da DFT a um patamar mais modesto do que poderia ser obtido com a abordagem OF-DFT. A vantagem, no entanto, reside no fato de as soluções das equações de Kohn-Sham poderem ser obtidas por procedimentos extremamente similares aos realizados em cálculos eletrônicos que visam obter uma função de onda de  $3N$  variáveis; procedimentos esses que praticamente começaram com o advento da Mecânica Quântica e já atingiram um alto grau de sofisticação. A desvantagem advém de tornar os cálculos de estrutura eletrônica limitados aos sistemas finitos com, no máximo, algumas dezenas de elétrons. Contudo, em sistemas estendidos como os sólidos cristalinos, os cálculos são possíveis e extremamente satisfatórios, graças às propriedades de simetria que esses sistemas possuem.

## V. APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA)

Como vimos na equação (36), a parte desconhecida do funcional para a energia total ficou restrita ao termo de Troca-e-Correlação, isto é,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . A primeira sugestão de aproximação para esse funcional foi feita por W.Kohn e L. Sham [8]. Eles partiram da ideia de que em cada ponto  $\mathbf{r}$  a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  corresponderia à densidade eletrônica de um gás homogêneo de elétrons interagentes, isto é, um sistema-modelo de elétrons interagindo com repulsão coulombiana, mas com uma densidade constante em qualquer ponto. Como um sistema formado apenas por elétrons, que se repelem, não é estável, a esses elétrons é adicionado um “background” de cargas positivas - consideradas inertes - que anula essa repulsão.

Assim, um sistema real, geralmente não homogêneo, é visto como composto, localmente, por uma soma de sistemas homogêneos. A vantagem

é que para o sistema homogêneo, a Energia de Troca-e-Correlação por elétron, identificada como  $\epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ , pode ser obtida. Consequentemente, a Energia de Troca-e-Correlação,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é, então, obtida, nessa aproximação, como a “soma”

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (44)$$

Daí, tomando a derivada funcional com relação a  $\rho$ , equação (38), obteremos o Potencial de troca-e-Correlação  $v_{xc}(\mathbf{r})$ :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^h}{\partial \rho} \quad (45)$$

A energia por elétron  $\epsilon_{xc}^h$  pode ser separada em dois termos: um que chamamos de Troca e outro de Correlação, isto é,  $\epsilon_{xc}^h = \epsilon_x^h + \epsilon_c^h$ .

O termo  $\epsilon_x^h$  pode ser calculado analiticamente e é dado por [9]

$$\epsilon_x^h(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (46)$$

Já o termo  $\epsilon_c^h$  não pode ser obtido analiticamente. Várias aproximações foram feitas para obtê-lo, sendo a melhor delas a obtida por Ceperley e Adler[10] usando cálculos de Monte Carlo Quântico. Eles obtiveram a Energia de Correlação por elétron para um conjunto de densidades ou, equivalentemente, de valores de  $r_s$ , onde

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (47)$$

A Tabela 1 mostra a Energia de Correlação por elétron obtida Ceperley e Adler para um gás homogêneo de elétrons interagentes em função de  $r_s$ . Os dados referem-se a um gás de elétrons no qual não há polarização de spins: caso paramagnético.

Tabela 1: Energia de Correlação por elétron (Ryd/elétron) em

função de  $r_s$  (em unidade atômica)

$r_s$	Energia de Correlação
2.0	0.0902
5.0	0.0563
10.0	0.0372
20.0	0.0230
50.0	0.0114
100.0	0.0064

No entanto, nos cálculos de estruturas eletrônicas é necessário obter  $\epsilon_c^h$  para quaisquer valores de  $r_s$ . Para evitar sucessivos procedimentos de interpolação numérica, vários autores propuseram diferentes funções de  $r_s$  capazes de reproduzir com muita precisão os valores obtidos por Ceperley e Adler.

Por exemplo: 1- Perdew-Wang[11]

$$\epsilon_c^h(r_s) = \alpha_1(1 + \alpha_2 r_s) \ln \left[ 1 + \frac{1}{\alpha_1(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (48)$$

com,  $\alpha_1 = 0,062182$ ;  $\alpha_2 = 0.21370$ ;  
 $\beta_1 = 7.5957$ ;  $\beta_2 = 3.5876$ ;  $\beta_3 = 1.6382$ ;  
 $\beta_4 = 0.49294$ ; para  $\epsilon_c^h(r_s)$  e  $r_s$  em unidades atômicas.

2- Grupo de Lund[12]

$$\epsilon_c^h(r_s) = \alpha_1 f(\alpha_2 r_s) + \beta_1 f(\beta_2 r_s) \quad (49)$$

onde,

$$f(z) = (1 + z^3) \ln \left( 1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \quad (50)$$

com  $\alpha_1 = -0.006716$ ;  $\alpha_2 = 2.5219$ ;  
 $\beta_1 = -0.007805$  e  $\beta_2 = 25.0900$ ; para  $\epsilon_c^h(r_s)$  e  $r_s$  em unidades atômicas.

## 3- Vosko-Wilk-Nusair[13]

$$\begin{aligned} \epsilon_c^h(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \right. \\ \left. \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \right. \right. \\ \left. \left. \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (51) \end{aligned}$$

com  $A = 0.0621814$ ;  $x = r_s^{1/2}$ ;  $X(x) = x^2 + bx + c$ ;  $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ ;  $x_0 = -0,10498$ ;  $b = 3,72744$ ;  $c = 12,93352$ ; para  $r_s$  e  $\epsilon_c^h(r_s)$  em unidades atômicas.

Assim, várias funções podem ser usadas. Portanto, sugira, você leitor, uma função de  $r_s$  capaz de reproduzir os dados da tabela 1.

Da maneira como a LDA foi construída, ela deveria produzir bons resultados apenas nos casos onde a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  fosse praticamente constante. No entanto, surpreendentemente ela é razoavelmente acurada mesmo para sistemas onde isso não ocorre. Por exemplo, para as energias de ligação de moléculas, os erros dos valores obtidos quando comparados com os valores experimentais é, em geral, da ordem de 1 eV; os das distâncias de equilíbrio são da ordem de 0,1 Å; já os das frequências de vibração são piores estando entre em torno de 10 e 20% dos valores experimentais. Além disso, com a LDA o limite de dissociação de várias moléculas são obtidos de forma incorreta; e, sistematicamente, os íons negativos são instáveis.

Com propósito de obter resultados mais precisos do que os obtidos usando a LDA, outras aproximações foram propostas, as quais procuram incluir, além da dependência com a densidade eletrônica, a dependência com o seu gradiente, como forma de tratar a não homogeneidade dos vários sistemas eletrônicos. Elas são chamadas de Aproximações não Locais.

 VI. APROXIMAÇÕES NÃO LOCAIS  
PARA  $E_{xc}$ 

De forma bastante abreviada, vamos apresentar dois exemplos.

I- Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Nessa aproximação  $E_{xc}[\rho]$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (52)$$

Essa aproximação, na verdade, constitui-se numa classe de aproximações uma vez que a densidade de energia  $\epsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|)$  não é univocamente definida e várias alternativas existem na literatura científica. Inicialmente, elas distinguem-se entre si por serem de primeiros princípios- também chamadas de **ab-initio**- ou **híbridas** - também ditas semi empíricas.

As ab-initio são obtidas usando apenas condições exatas ou assintóticas oriundas de um formalismo rigoroso dentro do arcabouço teórico da Mecânica Quântica. Um exemplo de ab-initio é a aproximação PBE obtida por Perdew, Burke e Ernzerhof[14].

No caso da PBE, o funcional  $E_{xc}[\rho]$  é dividido no termo de Troca, com:

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \epsilon_x^h(\rho) F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (53)$$

com,  $\epsilon_x^h(\rho)$  dado pela equação (46) e

$$F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (54)$$

onde  $\kappa = 0.804$ ;  $\mu = 0,219503$  e  $s = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}}$

E no termo de Correlação, com

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \epsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (55)$$

onde,

$$\epsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = \epsilon_c^h(\rho) + H(\rho, |\nabla\rho|) \quad (56)$$

com,  $\epsilon_c^h(\rho)$  sendo a Densidade de Energia de Correlação para um gás homogêneo de elétrons interagentes e  $H(\rho, |\nabla\rho|)$  dado por:

$$H[\rho, \tau] = 0,031091 \ln\{1 + 2,146119456\tau^2 \left[ \frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^4} \right]\} \quad (57)$$

onde,  $\tau = \frac{|\nabla\rho|}{2\kappa_s\rho}$ , com  $\kappa_s = \left[\frac{4}{\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}\right]$ ;  
 $A = 2,146119456[e^{-\epsilon_c^{LDA}[\rho]/0,031091} - 1]^{-1}$

Os resultados obtidos com a aproximação PBE mostram que para moléculas ela melhora as energias de ligação, bem como as de atomização, quando comparados com os resultados usando a LDA. Ela também descreve melhor os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas de vários metais. No entanto, ela não apresenta uma melhoria sistemática para as propriedades geométricas das moléculas.

Por sua vez, as híbridas, combinam resultados exatos com parâmetros ajustados de forma a reproduzir valores experimentais já conhecidos. Elas funcionam bem para sistemas similares aqueles para os quais os parâmetros foram ajustados, mas costumam falhar de forma grosseira em outros casos. Como exemplo de híbrida, podemos citar a mais usada, a qual é abreviada como B3LYP [15],[16],[17]. Esta aproximação depende de três parâmetros empíricos e é dada por

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = (1 - a)E_x^{LDA}[\rho] + aE_x^{exato}[\rho] + bE_x^{B88}[\rho] + cE_c^{LYP}[\rho] + (1 - c)E_c^{LDA}[\rho] \quad (58)$$

com  $a = 0,20, b = 0,72$  e  $c = 0,81$ . Já  $E_x^{LDA}$  refere-se à Energia de Troca na LDA;  $E_x^{exato}[\rho]$  corresponde à Energia de Troca exata obtida por Becke[16];  $E_x^{B88}[\rho]$  à Energia de Troca com limite assintótico correto tal como obtida por Becke[15];  $E_c^{LYP}[\rho]$  à Energia de Correlação obtida por Lee, Yang e Parr[17] e  $E_c^{LDA}[\rho]$  é a Energia de Correlação na LDA.

II- Aproximação meta-Gradiente Generalizado (Meta-GGA)

Nessa aproximação  $E_{xc}[\rho]$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \nabla^2\phi_{KS})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (59)$$

de forma que o funcional depende dos próprios orbitais de Kohn-Sham e o método não é auto-consistente. Há diferentes maneiras de definir a densidade de energia,  $\epsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \nabla^2\phi_{KS})$ . Com essa aproximação, melhores resultados são alcançados para vários sistemas, mas, por outro lado, para outros sistemas os resultados são piores quando comparados com os da aproximação PBE[18] e [19].

## VII. RESULTADOS

Nas Tabelas 2 e 3 mostramos exemplos de cálculos de Energia de Atomização para algumas moléculas e do Parâmetro de Rede para vários sólidos nas aproximações LDA e PBE [20]. Como podemos observar, nesses casos específicos, os resultados obtidos com a PBE estão mais próximos dos valores experimentais do que aqueles obtidos com a LDA.

Tabela 2: Parâmetros de rede  $a_0$  (in Å).

Entre parêntesis estão as estruturas cristalinas usadas.

Solido	LDA	PBE	Expt.
Ag (fcc)	4.007	4.028	4.062
Au (fcc)	4.047	4.054	4.062
Al (fcc)	3.983	4.000	4.019
C (diamante)	3.536	3.547	3.544
Si (diamante)	5.407	5.417	5.415
Ge (diamante)	5.625	5.644	5.639
GaAs (blenda de zinco)	5.607	5.630	5.637
InP (blenda de zinco)	5.825	5.846	5.856
InAs (blenda de zinco)	6.027	6.051	6.044

Tabela 3: Energia de Atomização  
(in kcal/mol)

	LDA	PBE	Expt.
SiH <sub>4</sub>	346.6	313.0	322.4
SiO	223.0	195.6	192.1
S <sub>2</sub>	134.2	114.7	101.7
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	800.3	720.0	704.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	752.0	663.3	633.4
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1304.7	1168.5	1149.0

## VIII. CONCLUSÃO

Nestas notas as provas dos teoremas básicos da Teoria do funcional da densidade foram feitas para sistemas obedecendo certas restrições, as quais poderiam ser abandonadas se outro formalismo fosse adotado. O objetivo dessa opção foi o de tornar o tratamento formal o mais simples possível e, assim, focar nos pontos centrais da DFT.

Como vimos, os teoremas I e II mostram que existe uma relação bijetiva entre as densidades eletrônicas do Estado Fundamental e os respectivos potenciais locais externos aos elétrons. Com isso, a OF-DFT cria, em princípio, a possibilidade de se obter cálculos realísticos da estrutura eletrônica de sistemas com muitos elétrons construindo uma boa aproximação para o funcional  $T[\rho]$ .

Já na abordagem construída por Kohn e Sham, um sistema real, isto é, com elétrons interagentes, é transformado num sistema de elétrons não intera-

gentes, à mesma densidade, sujeitos a um potencial efetivo local externo aos elétrons. Daí resulta a possibilidade de obter a Energia e a Densidade Eletrônica do Estado Fundamental resolvendo as Equações de Kohn-Sham para funções de uma partícula. Algumas das aproximações mais comumente usadas para obter as soluções dessas equações foram listadas. Dessas soluções, as propriedades físicas para os sistemas eletrônicos, no Estado Fundamental, podem ser calculadas. Como ilustração desses cálculos, incluímos os resultados para seis moléculas e nove sólidos.

Os artigos que lançaram as bases da DFT acabam de completarem 50 anos. Ainda assim, ela é uma teoria ainda em pleno desenvolvimento metodológico e com uma gama enorme de aplicações. No plano metodológico, destacamos sua extensão para tratar sistemas degenerados, estados excitados, efeitos relativísticos, de temperatura e de interação com o campo magnético[21],[22],[23],[25]. Além disso, vale ressaltar que já foram provados teoremas equivalentes ao caso estacionário para incluir a dependência no tempo e, assim, permitir o estudo de propriedades dinâmicas, como nos fenômenos de transporte quântico[24].

A DFT é aplicada em campos como Física Molecular e do Estado Sólido; em Ciências dos Materiais; em Química; em Bioquímica; em Geologia e em Astrofísica. Mais detalhes e aprofundamento dos tópicos tratados nestas notas podem ser encontrados na bibliografia citada no texto.

## REFERÊNCIAS

- [1] Cohen-Tannoudji,C., Diu,B. e Lalöe,F., *Quantum Mechanics*, (John Wiley and Sons, 1977)
- [2] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev.***136**, 864 (1964).
- [3] M.Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **76**, 6062 (1979)
- [4] Thomas,L.H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542, (1927) e Fermi, E. , *Rend. Accad. Lincei*, **6**, 602, (1927)
- [5] von Weizsäcker, C.F. , *Z.Phys.*, **96**, 431 (1935)
- [6] Gazquez,J.L. and Robles,J., *J.Chem. Phys.* , **76**, 1476 (1992)
- [7] Wang,Y.A., Govind,N. and Carter,E.A.,*Phys. Rev. B*, **58**, 13465(1998); **60**,17162(E),(1999)
- [8] W.Kohn and L.Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [9] Dirac.P.A.M, *Math. Proc. of the Camb. Phil. Soc.*, **26**,376(1930)
- [10] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [11] Perdew, J.P. and Wang, Y., *Phys. Rev. B*, **45**,13244 (1992)
- [12] Almbladh,C-O, Ekenberg,U., Pedroza,A.C., *Phys. Scr.*, **28**, 389, (1983)
- [13] Vosko, S.H., Wilk, L. e Nusair, M., *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)
- [14] Perdew, J.P; Burke,K. e Ernzerhof,M., *Phys. Rev. Lett.* **77**,3865 (1996). Erratum:ibid. **78**,1396 (1997)
- [15] Becke,A.D., *Phys. Rev. A*,**38**,3098 (1988)
- [16] Becke,A.D., *The Journal of Chem. Phys.*,**98**,5648 (1993)
- [17] Lee,C., Yang,W. and Parr,R.G., *Phys. Rev B*, **37**,785 (1988)
- [18] Perdew,J.P., Kurt,S., Zupan,A. e Blaha,P. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1993)
- [19] Tao,J., Perdew,J.P., Staroverov, V.N. e Scuseria,G.E. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003)
- [20] Haas,P., Tran,F., Blaha,P, Pedroza,L.S., da Silva,A.J.R.,Odashima,M.M. e Capelle,K.,*Phys. Rev. B* **81**,125136 (2010)
- [21] Kohn,W. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [22] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).

- [23] Dreizler, R.M e Gross, E.K.U *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990).
- [24] Ullrich, C.A, *Time-dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications* (Oxford University Press, 2012)
- [25] Kohanoff, J., *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules* (Cambridge University Press, 2006)