

## **Fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT): Uma Revisão Histórica e Conceitual**

<sup>a</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, GPQIT, Belo Horizonte-MG, CEP 31270-901, Brasil

\*E-mail: [duarteh@ufmg.br](mailto:duarteh@ufmg.br)

**Submissão:** 1 de Agosto de 2025

**Aceite:** 5 de Dezembro de 2025

**Publicado online:** 11 de Dezembro de 2025

**Fundamentals of Density Functional Theory (DFT): A Historical and Conceptual Review**

Hélio A. Duarte<sup>\*a</sup> 

The Density Functional Theory (DFT) has established itself as one of the most powerful and widely used approaches in physics and chemistry for studying the electronic structure of complex systems — including molecules, solids, catalysts, and advanced materials. This article revisits the historical and conceptual foundations of DFT, tracing its evolution from early electron gas models to the modern formulation based on the Hohenberg–Kohn theorems and the Kohn–Sham equations. The relationships between classical chemical concepts such as electronegativity, hardness, and reactivity, and their formal grounding within the DFT framework, are discussed. The main advances in the development of exchange–correlation functionals are also presented, from the local Dirac–Slater model to contemporary hybrid functionals. Finally, the text addresses the intrinsic limitations of the theory, such as the self-interaction problem, while highlighting its enormous interpretative power and the importance of theoretical knowledge for the critical analysis of computational results.

**Keywords:** Density Functional Theory (DFT); electron gas; GGA; LDA; exchange and correlation.

### **1. Introdução**

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês Density Functional Theory, DFT) é amplamente aplicada no estudo de sistemas complexos, como materiais, catálise, fotodinâmica e espectroscopia, desempenhando um papel central no avanço científico e tecnológico em diversas áreas da física e da química. Frequentemente escolhida como a primeira opção para cálculos de estrutura eletrônica, a DFT ainda é alvo de interpretações equivocadas — tanto em seus aspectos históricos quanto conceituais. Esses mal-entendidos são, por vezes, repetidos em palestras e até mesmo em publicações científicas, apesar do processo de revisão por pares.

A tabela 1 apresenta a linha do tempo do desenvolvimento da DFT que não é exaustiva mas contém alguns marcos históricos importantes. As fórmulas serão discutidas ao longo do texto.

Apenas 3 anos após a descoberta do elétron por Thompson, Drude<sup>1</sup> propunha o modelo de gás de elétrons para descrever os metais. Os metais são sistemas com alta condutividade elétrica, portanto é razoável pensar que os elétrons estão relativamente livres para se deslocarem de um extremo ao outro de um fio elétrico, por exemplo. A teoria cinética dos gases foi aplicada para descrever o metal como um gás de elétrons. Neste modelo simples, o gás é composto apenas por um tipo de partícula carregada — os elétrons —, cuja carga elétrica é compensada pelas partículas muito mais pesadas — os núcleos, considerados imóveis, mantendo o sistema eletricamente neutro. Os elétrons são considerados como as únicas partículas que se movem em linhas retas, sem influência de forças externas, a não ser aquelas instantâneas desenvolvidas durante a colisão. Lembrando que a densidade de elétrons,  $\rho$ , é dada por  $\rho = N/V$  (onde  $N$  é o número de elétrons de um sistema e  $V$  é o volume), pode-se obter o valor da densidade de elétrons no metal a partir dos dados da densidade mássica dos sólidos. Para Drude, o sistema é homogêneo e a densidade de elétrons uniforme em um metal. O volume de uma esfera ocupado por um elétron em um gás de elétrons é um conceito fundamental, onde o raio desta esfera,  $r_s$ , é chamado de raio da esfera de Wigner-Seitz, dado pela equação:

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

O leitor pode achar que seja um modelo muito simplificado para oferecer resultados minimamente consistentes. No entanto, modelos simples servem para definir os fundamentos



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

**Tabela 1.** Linha do tempo do desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade

Ano	Autores Principais	Descrição
1897	Thompson	Descoberta do elétron
1900	Drude	Descrição do metal como gás de elétrons
1927	Sommerfeld	Inclusão da distribuição de Fermi-Dirac
		Energia cinética como funcional da densidade eletrônica $T \propto \langle \rho^{\frac{5}{3}} \rangle$
1934	Thomas, Fermi, Dirac	
1951	Slater	Potencial de troca como funcional da densidade eletrônica $v_{xc} \propto \rho^{\frac{1}{3}}$
		Surge o método Xα como aproximação do método Hartree-Fock
1964	Hohenberg e Kohn	Teoremas de Hohenberg e Kohn são propostos $E = E[\rho]$
1965	Kohn e Sham	Equações Kohn-Sham $\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext} + v_C + v_{xc} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$
1979	Levy	Formulação de busca restrita da DFT $Q[\rho] = \min \left\{ \langle \psi_\rho   \hat{T} + \hat{V}   \psi_\rho \rangle \right\}$
1983-1986	Langrethm, Levy, Perdew, Becke	Aproximação do Gradiente Generalizado $v_{xc} = v[\rho, \nabla \rho]$
1989	Becke e Roussel	Primeira proposta de funcional meta-GGA $v_{xc} = v[\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho]$
1993	Becke	Primeiro Funcional híbrido incluindo o termo de troca exato de Hartree-Fock

e obter propriedades, tendências e limites, quando o sistema é por demais complexo ou desconhecido (como na época de Drude).

A distribuição de Maxwell-Boltzman foi utilizada, assumindo que as partículas seguiam um comportamento clássico semelhante ao de um gás ideal. Com o advento da mecânica quântica, compreendeu-se que as partículas com número de spin inteiro (bósons) seguem a distribuição de Bose-Einstein, enquanto aquelas com número de spin fracionário (fermions) seguem a distribuição de Fermi-Dirac, equação (2).

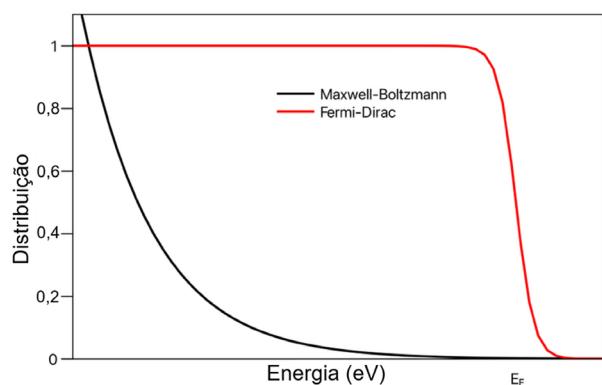
$$f_{FD}(v) = \frac{1}{4} \left( \frac{m}{\hbar \pi} \right)^3 \frac{1}{\exp[(E - E_F)/k_b T + 1]} \quad (2)$$

Onde  $m$  e  $T$  correspondem à massa da partícula e a temperatura absoluta (em K).  $E$  e  $E_F$  são a energia do estado eletrônico e a energia de Fermi, também considerado como potencial químico, respectivamente.  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J s) e  $k_b$  é a constante de Boltzmann ( $1,380 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>)

Sommerfeld substituiu a distribuição de Maxwell-Boltzman da velocidade das partículas pela de distribuição de Fermi-Dirac. A figura 1 mostra a comparação entre a distribuição de Maxwell-Boltzman e de Fermi-Dirac.

Foi um avanço importante na época e resolveu algumas

anomalias observadas para o modelo de Drude em relação às propriedades, como condução elétrica e térmica. É interessante observar como modelos simples permitem fazer estimativas próximas da mesma ordem de grandeza dos valores experimentais.

**Figura 1.** Distribuição de Maxwell-Boltzman e Fermi-Dirac

Se imaginarmos um gás de elétrons confinado em uma caixa cúbica de aresta  $L$ , como o exemplo da partícula numa caixa, e se impusermos condições de limite periódicas, teremos nesta caixa apenas a energia cinética, sem energia potencial de atração ou de repulsão. Este modelo simples leva às soluções descritas pela equação (3):

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3)$$

As funções de onda,  $\psi_i(\vec{r})$  são ondas planas normalizadas, onde  $\vec{r}$  é o vetor das coordenadas no espaço real e  $\vec{k}$  é chamado de vetor de onda.

Se aplicarmos o operador energia cinética  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ , temos o seguinte resultado:

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \int \psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (4)$$

Observe que  $\vec{k}$  é o vetor de onda, logo temos valores nas direções  $k_x, k_y$  e  $k_z$ .

As soluções analíticas para este modelo nos permitem estudar sistemas eletrônicos em diferentes aspectos. Em um sistema eletrônico com  $N$  elétrons, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli que prediz que cada estado eletrônico pode ser ocupado por apenas 2 elétrons, um com spin alfa e outro beta, o último nível ocupado, é chamado de nível de Fermi e denominaremos por:

$$\varepsilon_F(\vec{k}_F) = \frac{\hbar^2 \vec{k}_F^2}{2m} \quad (5)$$

onde  $\vec{k}_F$  é o vetor de onda de Fermi.

A partir da densidade de estados eletrônicos possíveis, podemos, após alguma álgebra, demonstrar que o módulo de  $\vec{k}_F$  pode ser estimado pela equação:

$$k_F = \left( 3\pi^2 \rho \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

A equação (6) é de fundamental importância para a DFT e vai estar presente em todo desenvolvimento de funcionais de troca e correlação. Entretanto, em um sistema químico de muitos elétrons, a densidade eletrônica não é constante:  $\rho = \rho(\vec{r})$ . Ou seja,  $\vec{k}_F(\vec{r})$  forma uma superfície de Fermi, muito evocada em estudos de supercondutividade. Para um gás de elétrons a densidade é constante e a superfície de Fermi será uma esfera. A superfície de Fermi fornece importantes informações sobre a estrutura eletrônica de sólidos e suas propriedades condutoras.<sup>2,3</sup>

A energia cinética total de um sistema é obtida pela soma dos níveis de energia até o nível de Fermi, utilizando a equação (4). Assumindo que  $L$  é grande e, com isso, os valores de  $\vec{k}$  são enormes, podemos aproximar como um contínuo e estimar a densidade de pontos  $\vec{k}$  como uma função contínua. Utilizando a equação (6) que associa o  $\vec{k}_F$  com  $\rho$ , podemos, após alguma álgebra<sup>4</sup> chegar na seguinte equação:

$$\langle \hat{T} \rangle = C_k \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} dr \quad \text{onde } C_k = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (7)$$

Este  $C_k$  é o funcional da densidade eletrônica para a

energia cinética obtida a partir dos resultados de um gás homogêneo de elétrons.

Observe que o conceito de funcional da densidade é explicitado nesta equação. É preciso ter a função toda  $\rho(\vec{r})$  para se obter o valor da energia cinética. Matematicamente, escrevemos  $T = T[\rho]$  indicando que a energia cinética  $T$  depende de toda a função densidade  $\rho$ .

Matematicamente está errado expressar  $T = T[\rho(\vec{r})]$ , pois isso não é funcional. Essa forma de escrever implica que o valor de  $\rho(\vec{r})$  foi avaliado no ponto  $\vec{r}$ , e o valor encontrado foi usado para avaliar a energia cinética naquele ponto.

A equação (7) é frequentemente evocada no desenvolvimento de métodos aproximados da DFT, como por exemplo em técnicas de “embedding” em que a densidade eletrônica é congelada em torno de uma região onde se deseja realizar cálculos de estrutura eletrônica mais precisos ou no método chamado “orbital – free – DFT”<sup>5,6</sup>.

Dirac<sup>7</sup> em 1930, utilizou as soluções do modelo de um gás homogêneo de elétrons, equação (3) para obter uma simplificação da expressão da energia de troca do método de Hartree-Fock.<sup>8</sup> A equação (8) mostra a expressão para o funcional da densidade da energia de troca,  $E_x = [\rho]$ .

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad \text{onde } C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

O modelo de Thomas-Fermi-Dirac<sup>9</sup> utiliza todos estes conceitos para escrever a energia total de um sistema eletrônico como:

$$E[\rho] = C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - C_s \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (9)$$

Uma proposta variacional sujeita a restrição de  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , onde  $N$  é o número de elétrons do sistema, pode ser formulada conforme a equação (10).

$$\delta \left\{ E_{TFD}[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (10)$$

A partir deste modelo, vários resultados foram obtidos de forma bastante interessante, como a energia total dos átomos ser proporcional a  $N^{\frac{7}{3}}$ . No entanto, este modelo além de difícil implementação computacional, pois todo o cálculo deve ser realizado de forma numérica (não há solução analítica), foi incapaz de descrever a estrutura de camadas dos átomos e não conseguiu prever a ligação molecular.

Slater<sup>10</sup> em 1951, analisou o termo de troca do método de Hartree-Fock.<sup>8</sup> O termo de troca é uma função não local, e para cada estado eletrônico  $\phi_i$  um potencial de troca diferente é obtido a partir dos outros  $\{\phi_j\}$  estados eletrônicos ocupados. Ele verificou ser possível determinar um potencial médio sentido por todos os elétrons e este termo está relacionado ao fato do movimento dos elétrons de mesmo spin ser correlacionado. Por isso este termo é negativo e atenua o fato do termo de Coulomb superestimar a repulsão eletrônica. Slater demonstrou existir em torno

de um elétron uma probabilidade nula de se encontrar um outro elétron de mesmo spin, chamado de buraco de Fermi. Esta probabilidade integra para o valor de -1. O diâmetro do buraco de Fermi para o modelo de gás homogêneo de elétrons é da ordem de  $r_s$  (equação 1).

Slater foi além, utilizou-se das soluções do modelo de gás de elétrons, equação (3), para descrever o termo de troca como um funcional da densidade eletrônica, semelhante ao realizado para a energia cinética. A equação (11) descreve o potencial de troca,  $v_x[\rho]$ , obtido.

$$v_x[\rho] = -C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \text{ onde } C_x = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

Se utilizarmos  $E_x[\rho]$  derivado por Dirac (equação 8) para estimar o potencial de troca, iremos obter uma expressão semelhante:

$$v_x[\rho] = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho} = -C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \text{ onde } C_x = \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

A diferença na constante levou ao surgimento do método Xα nos anos de 1950, muito popular na área de física. O valor de α adicionada na constante  $C_x = \frac{3}{2} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$  define se o potencial de Slater ou de Dirac está sendo utilizado.

Neste período, a tecnologia computacional estava ainda longe de alcançar os níveis que temos hoje, e geralmente as equações tinham que ser muito simplificadas para permitirem realizar algum cálculo computacional.

## 2. Teoremas de Hohenberg e Kohn

Hohenberg e Kohn<sup>11</sup> em seu estudo intitulado “Gás de elétrons não homogêneo” investigou o modelo de Thomas-Fermi para um gás de densidade quase constante. Eles propuseram dois teoremas que são os pilares da DFT moderna e concluíram que a formulação mais promissora da teoria de Thomas-Fermi é obtida pela soma parcial da expansão do gradiente. Embora não tenham apresentado nenhum cálculo ou resultado numérico, eles escreveram que o trabalho iluminou o problema do gás de elétrons não homogêneo.



**Figure 2.** Walter Kohn foi laureado com o prêmio Nobel de química em 1998 (Fonte: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/facts>)

### 1º Teorema de Hohenberg e Kohn

Devemos questionar se é realmente razoável utilizar a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , para descrever um sistema de muitos elétrons, afinal, já sabemos da mecânica quântica que o sistema de muitos elétrons é governado pela função de onda antissimétrica complexa como função das coordenadas espaciais e de spin de cada elétron do sistema:

$$\Psi = \Psi(\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_N) \quad (13)$$

onde  $\chi_i$  consiste nas coordenadas espaciais ( $x_i, y_i, z_i$ ) e de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ).

O aspecto fundamental para se compreender o teorema é perceber que um sistema eletrônico (uma molécula por exemplo), é definido pelo número de elétrons e pelo potencial externo em que os elétrons estão submetidos. No caso de uma molécula, a carga dos núcleos definida pelo número atômico Z e a sua respectiva posição, define o potencial externo,  $v_{ext}$ , e o número de elétrons, N. O potencial externo pode ser também um campo magnético ou elétrico em que o seu sistema está submetido, o potencial gerado por um solvente polar ao redor de uma molécula, etc.

O 1º teorema demonstra que o potencial externo,  $v_{ext}$ , é um funcional único da densidade eletrônica, além de uma constante aditiva trivial, para um sistema eletrônico não degenerado. A demonstração do teorema foi simplesmente baseada no *reduction ad absurdum*, e sugerimos ao leitor alguns artigos de revisão em que detalham esta dedução.<sup>8,12</sup> Os autores salientaram que esta dedução vale apenas para sistemas não degenerados.

Hohenberg e Kohn buscavam demonstrar que é legítimo utilizar a densidade eletrônica para descrever um sistema, inclusive para expressar sua energia total, mesmo sem se conhecer a forma exata dessa dependência. Eles discordavam da ideia de empregar a densidade eletrônica apenas como uma aproximação destinada a contornar a dificuldade de obter a complexa função de onda  $\Psi$

Se por um lado, o potencial externo pode ser expresso como um funcional da densidade eletrônica, o que se deseja é o problema inverso. Dado um potencial externo, qual é a densidade eletrônica do sistema. Chamamos a atenção do leitor para a resolução cristalográfica de cristais. O que se mede, de forma simplificada, é a densidade eletrônica, e após o refinamento obtém-se a estrutura molecular, ou seja, o potencial externo. Alguém poderia perguntar se durante o refinamento matemático que é realizado com a coleta dos dados de difração, seria possível chegar em uma estrutura diferente. Ou seja, é possível ter duas estruturas moleculares diferentes que gerem o mesmo padrão de difração? A resposta é não, devido ao 1º teorema de Hohenberg e Kohn, que diz que o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica.

O problema inverso parece ser bem mais complicado. Como obter a densidade eletrônica a partir de um dado potencial externo? Geralmente, procuramos por uma

aproximação e utilizamos cálculos variacionais para aproximar a densidade eletrônica. Podemos então refazer esta pergunta da seguinte forma: Se a densidade eletrônica de um sistema é perturbada, como a energia total do sistema será perturbada.

## 2º Teorema de Hohenberg-Kohn

De acordo com a equação de Schrödinger, a energia total pode ser descrita como

$$E_{v_{ext}}[\Psi] \equiv \left\langle \Psi \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \Psi \right\rangle + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (14)$$

O subscrito  $v_{ext}$  é para deixar claro que  $\Psi$  é exata para este potencial externo. O 2º termo da equação (14) será igual para qualquer sistema que tenha o mesmo número de elétrons e foi chamado de funcional universal ( $F_{HK}$ ).

$$F_{HK}[\rho] \equiv \left\langle \Psi \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \Psi \right\rangle \quad (15)$$

Seja um segundo sistema com o mesmo número de elétrons, mas com o potencial externo  $v'$ , cuja função de onda exata é dada por  $\Psi'$ . Então a função de onda  $\Psi'$  será uma aproximação da função exata  $\Psi$ .

Evocando o princípio variacional da mecânica quântica, podemos escrever que

$$E_{v_{ext}}[\rho'] = F[\rho'] + \int \rho'(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \geq E_{v_{ext}}[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (16)$$

Imagine que temos duas moléculas isoelettrônicas CO e  $N_2$ . Ambas têm 10 elétrons e o que as diferencia é o potencial externo devido a carga dos núcleos. Os autores foram sagazes ao impor que a densidade aproximada deveria ser a função de onda exata de um outro potencial externo  $v'$ . Na nota de rodapé os autores deixaram claro que eles não podem provar se qualquer função arbitrária positiva para descrever  $\rho'$ , e que satisfaça a condição  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , possa ser utilizada para descrever algum potencial externo  $v_{ext}$ .

Esta questão é de fundamental importância, pois, se o princípio variacional para a DFT estava estabelecido, gerar uma função aproximada com alguns parâmetros arbitrários que possam ser variados de forma a minimizar a energia não é trivial como possa parecer.

No caso do método Hartree-Fock, a proposta foi fazer uma combinação linear de orbitais atômicos, cujos coeficientes são obtidos por meio de um método de cálculo variacional sujeito às condições de normalização.

Mas no caso da DFT, como estabelecido aqui por Hohenberg e Kohn, algo semelhante não pode ser feito para  $\rho'$ . É preciso garantir que  $\rho'$  represente o quadrado da função de onda antissimétrica do sistema eletrônico ainda que esta seja aproximada.

Ficamos na dúvida se Kohn, quando escreveu o artigo, percebeu que ele tinha tocado no cerne do problema (ainda

não resolvido) da  $v_{ext}$ -representabilidade da densidade eletrônica. Não há dúvida de que a dificuldade em se obter resultados razoáveis com o modelo de Thomas-Fermi está, em parte, em garantir que a função aproximada da densidade seja  $v_{ext}$ -representável (ou, simplesmente,  $v$ -representável).

O problema da  $N$ -representabilidade é mais fácil de ser satisfeita, pois uma função contínua, bem-comportada, que desapareça no infinito e que satisfaça a condição  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , é, geralmente, suficiente.

Um ano mais tarde, em 1965, Kohn e Sham<sup>13</sup> publicaram um trabalho onde chamam a atenção de que embora houvesse muitos trabalhos utilizando o modelo de Thomas-Fermi, seria importante achar uma forma de utilizar as propriedades de um gás homogêneo para estudar sistemas não homogêneos.

## Busca Restrita de Levy

Levy<sup>14-16</sup> mais tarde, desenvolveu a formulação de busca restrita da DFT, que fornece uma nova prova do 1º teorema de Hohenberg-Kohn e elimina a limitação de que não tenha degenerescência no estado fundamental. Levy mostrou como podemos obter a função de onda do estado fundamental  $\Psi_o$  a partir de  $\rho(\vec{r})$ . Certamente existe um número grande de funções  $\Psi_o$  que fornecem a densidade eletrônica  $\rho_o$ . A dificuldade está em saber qual função  $\Psi$  corresponde ao estado fundamental que desejamos. O princípio variacional nos garante que

$$\left\langle \Psi_{\rho_o} \left| \hat{H} \right| \Psi_{\rho_o} \right\rangle \geq \left\langle \Psi_o \left| \hat{H} \right| \Psi_o \right\rangle = E_o \quad (17)$$

Dentre as várias funções  $\Psi$  possíveis e que geram  $\rho_o$ , temos interesse naquela que minimiza a função  $\left\langle \Psi_{\rho_o} \left| \hat{H} \right| \Psi_{\rho_o} \right\rangle$ , onde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v_{ext}$ . Sabemos que a energia potencial devido ao campo externo,  $v_{ext}$ , é um funcional da densidade,  $\int \rho_o(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ , então podemos escrever a equação 17, como

$$\left\langle \Psi_{\rho_o} \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{\rho_o} \right\rangle + \int \rho_o(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \geq \left\langle \Psi_o \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_o \right\rangle + \int \rho_o(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (18)$$

Ou seja,

$$\left\langle \Psi_{\rho_o} \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{\rho_o} \right\rangle \geq \left\langle \Psi_o \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_o \right\rangle \quad (19)$$

A equação 19 indica que é realizada uma busca restrita entre todas as funções de onda que geram a densidade eletrônica,  $\rho_o(\vec{r})$  de forma a encontrar aquela que minimiza o funcional universal  $\left\langle \Psi_o \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_o \right\rangle$ . Não há necessidade de fazer referência de que  $\rho_o(\vec{r})$  deve ser  $v$ -representável, pois a procura é restrita as funções de onda antissimétricas  $\Psi_{\rho_o}$ . A existência de um mínimo na equação 19 foi provada por Lieb em 1982. A formulação da busca restrita de Levy retira a exigência de um sistema não degenerado e da necessidade de impor a  $v$ -representabilidade da densidade eletrônica, o que torna a minimização mais fácil de ser

realizada que a abordagem original de Hohenberg-Kohn dada pela equação 14.

### 3. Equações Kohn-Sham

Kohn e Sham<sup>13</sup> mostram que para um gás não homogêneo de elétrons interagindo em um potencial estático  $v_{xc}(\vec{r})$ , a energia pode ser escrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = G[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (20)$$

Onde  $G[\rho]$  é um funcional universal da densidade que é aproximada da seguinte forma:

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (21)$$

$T_s[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem de densidade  $\rho$ . Para isso os autores evocam o artigo de Hohenberg e Kohn<sup>11</sup> que demonstra que a energia cinética é de fato um funcional único da densidade eletrônica.  $E_{xc}[\rho]$  é por definição a energia de troca e correlação de um sistema que interagem com densidade  $\rho$  que pode ser calculada da seguinte forma

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\vec{r} \quad (22)$$

Onde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons uniforme de densidade  $\rho(\vec{r})$ .

A partir da equação (20) temos que  $E[\rho]$  deve ser estacionário com relação a  $\rho$  e sujeito a restrição de que  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ . O princípio variacional requer que o estado fundamental em relação densidade eletrônica satisfaça a equação:

$$\delta \left[ E[\rho] - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (23)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange. O segundo termo desta equação garante que a densidade eletrônica deve integrar o número de elétrons  $N$ .

Então temos:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (24)$$

e  $v_{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial (E_{xc}[\rho])}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (25)$$

Kohn e Sham propõem obter a densidade eletrônica resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (26)$$

Onde  $\varepsilon_i$  é a energia do estado eletrônico e o potencial efetivo  $v_{ef}$  é definido como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (27)$$

A densidade eletrônica é, então, calculada como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (28)$$

As equações (25) a (28) devem ser resolvidas de forma auto consistente (Figura 3) e são chamadas de equações Kohn-Sham. A partir de  $\rho$ , estima-se  $v_{xc}(\vec{r})$  pela equação (25), constrói-se o potencial efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$  pela equação (27), e calcula-se uma nova  $\rho$  a partir das equações (26) e (28).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \xrightarrow{\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})} \quad v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r})$$

Figure 3. Esquema do cálculo auto consistente utilizando as equações Kohn-Sham. A energia total do sistema pode ser calculada pela equação (29).

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}[\rho] - v_{xc}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (29)$$

Surpreendentemente, Kohn e Sham afirmam em seu artigo que não esperam uma descrição precisa da ligação química dado a natureza local do funcional de troca e correlação geralmente simplificada a partir das soluções de um modelo de gás homogêneo de elétrons. Eles acreditavam que estas equações poderiam fornecer uma boa representação dos efeitos de troca e correlação para metais, ligas e isolantes de pequeno gap de energia. Eles ainda discutem os efeitos de realizar a expansão do gradiente da densidade eletrônica ou de se utilizar o potencial não local do termo de troca do método Hartree-Fock. Observe que neste último, as equações se tornariam uma espécie de método Hartree-Fock onde se incluiriam os efeitos de correlação por meio da energia de correlação eletrônica apenas. Voltaremos a este ponto mais a frente quando discutirmos sobre a energia de troca e correlação. Em uma outra abordagem poderíamos utilizar na equação (21) o funcional da densidade para a energia cinética, equação (7). Neste caso, a generalização do método de Thomas-Fermi-Dirac seria obtida, como foi sugerida por Lewis,<sup>17</sup> incluindo o termo de correlação também.

## 4. Interpretando as Equações Kohn-Sham

Desde a publicação dos dois artigos que estabeleceram os pilares para o desenvolvimento da teoria do funcional de densidade (DFT)<sup>11,13</sup> moderna, uma série de trabalhos foram publicados buscando interpretar e compreender diferentes aspectos da DFT.

Sabemos da conexão entre a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_o$ , e a função de onda,  $\Psi_o$ , porém precisamos saber como realmente podemos obter  $\Psi_o$  a partir de um dado  $\rho_o$ . Esta questão não é trivial e foi respondida pelos trabalhos de Levy e Perdew,<sup>14-16</sup> propondo a formulação da busca restrita de Levy. O problema inverso é trivial nas palavras de Parr e Yang<sup>18</sup> ou seja, tendo o valor de  $\Psi_o$ , calcular  $\rho_o$ .

O multiplicador de Lagrange  $\mu$  na equação (20) é o potencial químico,  $\mu$  do sistema eletrônico, definido pela derivada da energia total em relação a densidade eletrônica conforme a equação (30).

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (30)$$

O potencial químico  $\mu$  é o valor negativo da eletronegatividade,  $\chi$ , e mede a tendência do elétron de escapar do sistema.

$$\mu = -\chi = \left( \frac{\delta E[\rho]}{\delta N} \right)_{v_{ext}} \approx -\frac{I + A}{2} \quad (31)$$

$I$  e  $A$  são o potencial de ionização e afinidade eletrônica. O último termo da equação (31) é uma aproximação no caso da derivada ser realizada por diferenças finitas.

Na equação (31), a derivada é realizada em relação ao número de elétrons  $N$ , mas poderia ser realizada também em relação a  $\rho(\vec{r})$ , como na equação (30). Desta forma teríamos a propriedade local em função de  $\vec{r}$ . Quando duas moléculas com potenciais químicos diferentes se aproximam, ocorre transferência de elétrons e os potenciais químicos se igualam formando a ligação química. Imagine o átomo de lítio (Li) se aproximando do átomo de flúor (F), a ligação química será formada com a transferência de elétrons do Li para o F, formando o LiF.

Os conceitos de dureza ( $\eta$ ) e o seu inverso maciez ( $1/\eta$ ) são definidos pela equação (32).

$$\eta = \left( \frac{\delta \mu}{\delta N} \right)_{v_{ext}} = \left( \frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right)_{v_{ext}} \approx I - A \quad (32)$$

Alguém poderia perguntar por que dois átomos iguais como o hidrogênio, por exemplo, se unem para formar moléculas, se os dois tem o mesmo potencial químico. Isso irá ocorrer pois embora não haja transferência de massa entre os dois sistemas, eles tendem a se unir para maximizar a dureza. O princípio da dureza máxima foi proposto por

Pearson e formalmente derivada a partir da DFT.<sup>19</sup> Observe que, pela equação (29), quanto maior a diferença entre  $I$  e  $A$ , maior será a dureza, ou seja, o sistema molecular é estável em relação a perda ou ganho de elétrons, semelhante aos gases nobres.

O princípio dos ácidos e bases duros e macios (HSAB) também foi derivada formalmente a partir das derivadas do potencial químico.<sup>20</sup> Vários outros conceitos de reatividade química são derivados a partir da DFT e sugerimos a leitura do artigo de revisão de Duarte.<sup>12</sup> Conceitos como o da eletroneutralidade, dureza e maciez, funções de Fukui para ataque nucleofílico ou eletrofílico, princípio de ácidos e bases duros e macios (HSAB) e o princípio da dureza máxima, que outrora eram definidos de forma empírica, com o advento da DFT foram derivados de forma rigorosa, respaldando as interpretações de fenômenos químicos complexos baseadas nestes conceitos.<sup>21</sup> Os índices de reatividade química derivados a partir da DFT ainda consistem em uma área de muita investigação e interesse de pesquisadores.<sup>22-26</sup>

## 5. Funcionais de Troca e Correlação da Densidade Eletrônica

As equações de Kohn-Sham fornecem uma forma apropriada de realizar cálculos computacionais da DFT, no entanto, é preciso abordar adequadamente o termo de troca e correlação.

Como foi discutido anteriormente, Dirac<sup>7</sup> utilizou a expressão da energia de troca e Slater<sup>10</sup> utilizou o potencial de troca do método de Hartree-Fock para derivar uma expressão analítica do funcional da energia de troca utilizando o modelo de um gás de elétrons. Ambos chegaram em uma expressão semelhante, equações (11) e (12), que podem ser combinadas na equação (33).

$$v_{x,\alpha}[\rho] = -C_x (\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \text{ onde } C_x = \frac{3}{2} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (33)$$

O valor de  $\alpha$  varia de 2/3 a 1 dependendo se deseja a formulação original de Dirac ou de Slater, respectivamente.

Se desprezarmos o termo de correlação eletrônica e utilizarmos apenas a expressão da equação (33), temos o método X $\alpha$ , famoso nos anos de 1950. Kohn e Sham demonstraram que o método X $\alpha$ , considerado anteriormente uma aproximação do método de Hartree-Fock, é na verdade uma simplificação da DFT.

Vosko, Wilk e Nusair<sup>27</sup> em 1980 usaram técnica de aproximação de Padé para interpolar com precisão os resultados de Monte Carlo de Ceperley e Alder<sup>28</sup> na faixa de densidades importantes para átomos, moléculas e metais. A energia de correlação é dada pela expressão:

$$E_c[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c^{VWN}[\rho] d\vec{r} \quad (34)$$

A densidade de energia de correlação,  $\varepsilon_c^{VWN}[\rho]$ , envolve uma equação relativamente complexa com logaritmos, tangentes e outras funções transcendentas. Se o leitor tiver curiosidade sugiro olhar o apêndice “E” do livro de Parr e Yang<sup>18</sup> onde é detalhado de forma clara as equações que são implementadas nos programas computacionais.

As equações Kohn e Sham descreveram a energia cinética utilizando o operador apropriado aplicado em funções de 1 elétron. Os termos relacionados ao potencial externo e de Coulomb são funcionais da densidade eletrônica e, por consequência, não há nenhuma aproximação a ser realizada. Os funcionais de troca e correlação são construídos a partir de resultados obtidos de forma analítica do modelo de gás de elétrons. Para cada elemento de volume no espaço real, é estimada a densidade eletrônica e, consequentemente, a contribuição da energia de troca e correlação para aquele elemento de volume assumindo o modelo de gás homogêneo de elétrons. Em seguida, é somado as contribuições em todo o espaço, ou seja, é integrado sobre todo o espaço. Esta aproximação é chamada de aproximação da densidade local (LDA, do Inglês *Local Density Approximation*).

Kohn e Sham analisaram em seu artigo de 1965<sup>13</sup> como seria a expansão da densidade de forma a tentar capturar parte da não homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema molecular. Esta é a forma natural de se tentar melhorar os funcionais de densidade eletrônica.

O desenvolvimento de funcionais de troca e correlação seguem sempre o modelo de gás de elétrons, modelando o buraco de Fermi e incluindo propriedades do funcional de troca e correlação exatos que são obtidos por técnicas de escalonamento de coordenadas. A aproximação do gradiente generalizado (do Inglês *Generalized Gradient Approximation*, GGA) foi proposto por Perdew.<sup>29,30</sup> Os funcionais são descritos da seguinte forma:

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} F(s) d\vec{r} \quad (35)$$

Onde temos a parte referente ao modelo de gás de elétrons multiplicado por uma função F que depende da variável s calculado da seguinte forma:

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2k_F \rho} \quad (36)$$

E  $k_F$  é calculado pela equação (6),  $k_F = (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}$ . De forma semelhante é definido também a energia de correlação  $E_c[\rho]$ .

O funcional de troca chamado P86<sup>29,30</sup> descreve a função de F(s) da seguinte forma:

$$F(s) = (1 + 1,296s^2 + 14s^4 + 0,2s^6)^{\frac{1}{15}} \quad (37)$$

Os coeficientes da equação (37) são determinados por ajustes em relação a cálculos e comparados com dados de referência. É importante fazermos esta distinção, pois a DFT é uma teoria formalmente exata. No entanto, como os

funcionais de troca e correlação são aproximados, a DFT tem dois aspectos a serem considerados:

- 1) Funcionais de troca e correlação podem apresentar parâmetros que são obtidos de forma semiempírica, neste caso é razoável afirmar que DFT seja um método semiempírico. Por outro lado, há funcionais de troca e correlação puros, onde todos os parâmetros são obtidos a partir das propriedades do funcional exato de troca e correlação. Perdew e Wang<sup>31</sup> foram os primeiros a propor um funcional de troca e correlação puro (PW91). Mais tarde outros funcionais apareceram, sendo o mais conhecido aquele proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)<sup>32</sup> Neste caso, a DFT pode ser considerada um método *ab initio* ou de primeiros princípios.
- 2) Embora o princípio variacional permaneça válido ao se utilizar um funcional de troca e correlação aproximado, a energia total calculada será sempre um valor mais alto que o valor obtido com a densidade eletrônica exata, mas não necessariamente será mais alta do que a energia exata do sistema. Pois não há garantia de que a energia de troca e correlação seja sempre maior que a energia de troca e correlação exata do sistema.

Alguém poderia se perguntar sobre a ideia de Kohn e Sham de realizar um cálculo Hartree-Fock com o termo de troca exato e adicionar simplesmente a contribuição da energia de correlação na forma de um funcional da densidade. A resposta é que as propostas para os funcionais de troca e correlação são ruins, mas o sucesso da DFT advém do fato de ocorrer um cancelamento de erros entre os funcionais de troca e correlação. Grosso modo, os erros para a energia de troca são subestimados em torno de 10% e da energia de correlação são superestimados em torno de 100%. Como a energia de correlação é em média cerca de 10% da energia de troca, há compensação de erros.<sup>18</sup>

Becke<sup>33</sup> propôs o método B3 para a troca, onde ele incluiu parte da energia de troca exata no funcional de troca e correlação utilizando uma expressão que contém 3 parâmetros, equação (38). Juntamente com o funcional de correlação devido ao Lee, Yang e Parr,<sup>34</sup> deu origem a um dos mais populares funcionais de troca e correlação híbrido B3LYP.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_o (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x (E_X^{B88} - E_X^{LDA}) + a_c (E_C^{LYP} - E_C^{LDA}) \quad (38)$$

$E_{xc}^{LDA}$  é a energia de troca e correlação do modelo LDA (equação 8 e 33),  $E_X^{HF}$  é a energia de troca exata do método de Hartree-Fock,  $E_C^{LYP}$  é a energia de correlação dada pela expressão proposta por Lee, Yang e Parr,<sup>34</sup> e  $E_C^{LDA}$  é a energia de correlação na aproximação LDA, geralmente utiliza-se a expressão dada por Vosko, Wilk e Nusair.<sup>27</sup>

A presença do termo de troca exata no funcional corrige o comportamento assintótico dos funcionais de troca, melhorando em muito os resultados termodinâmicos obtidos para moléculas orgânicas. Os parâmetros da equação (38) ( $a_o$ ,  $a_x$ ,  $a_c$ ) foram obtidos a partir de cálculos de moléculas com métodos *ab initio* de alto nível pós-Hartree-Fock.

Mais tarde, Adamo e Barone<sup>35</sup> demonstraram a partir do modelo de conexão adiabática que é possível definir um funcional híbrido puro (PBE0) com apenas um parâmetro com resultados semelhantes ao do B3LYP. A proposta deste funcional é descrita pela equação (39).

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4} (E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (39)$$

$E_x^{HF}$  é a energia de troca exata do método de Hartree-Fock e  $E_{xc}^{PBE}$  é a energia de troca e correlação proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof.<sup>36</sup>

Outros funcionais de troca e correlação são propostos frequentemente na literatura. Infelizmente, muitos deles são altamente parametrizados, o que torna a DFT muito mais semelhante a um método semiempírico. Geralmente estes funcionais de XC apresentam performance para a estimativa de propriedades específicas. Por isso, ao utilizar um destes funcionais altamente parametrizados é sempre importante realizar *benchmark* para o sistema em estudo.

Uma outra família de funcionais de troca e correlação levam em seu formalismo o laplaciano de densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho$ . A proposta é incluir parte da energia cinética que não é corretamente descrita pelas equações Kohn-Sham dentro do funcional de troca e correlação. Estes funcionais são chamados de meta-GGA. O laplaciano da densidade é obtido de forma numérica a partir do gradiente obtido também de forma numérica da densidade eletrônica. Ou seja, a densidade eletrônica é avaliada em um conjunto de pontos do espaço e o gradiente e o laplaciano devem ser obtidos por diferenças finitas. O espaçamento desta malha de pontos deve ser pequeno o suficiente para garantir estabilidade numérica e precisão dos cálculos, além de aumentar o custo computacional.

O exercício mental de incluir no funcional de XC, graus crescentes de não-localidade da interação eletrônica levou Perdew<sup>37</sup> a propor a chamada *escada de Jacob*. Na base dessa escada temos o método de Hartree-Fock, onde a correlação não é considerada. Acima, temos os funcionais locais (LDA), seguidos pelos funcionais que incorporam gradientes (GGA), seguidos pelos funcionais meta-GGAs. Em seguida aparecem os funcionais híbridos e os funcionais duplamente híbridos que incorporam correlação ao nível de perturbação de segunda ordem de Moller-Plesset (MP2)<sup>38</sup>. No topo, temos os métodos de muitos corpos totalmente correlacionados que utilizam todos os orbitais Kohn-Sham ocupados e virtuais. Assim, ao subir a escada, o usuário acende até o “céu”, aumentando a precisão dos cálculos, embora a um custo computacional crescente.

## 6. Combinação Linear de Orbitais Atômicos: Teoria do Funcional de Densidade

As equações Kohn-Sham são semelhantes as do método de Hartree-Fock. Por isso, todo o maquinário desenvolvido

para realizar cálculos Hartree-Fock pode ser facilmente adaptado para realizar cálculos DFT. Vamos nos ater aqui ao método devido a Roothaan<sup>39</sup> no qual as funções de onda de 1 elétron,  $\psi_i$ , são expandidos em um conjunto de funções de base,  $\phi_\mu$ , centrados nos átomos  $\mu$ 's. Para a descrição detalhada do método de Hartree-Fock sugerimos o livro de Szabo e Ostlund<sup>40</sup> e do livro de Morgen e Coutinho<sup>8</sup>

$$\psi_i = \sum_\mu C_{i\mu} \phi_\mu \quad (40)$$

As equações de Kohn Sham serão então resolvidas de forma matricial da seguinte forma:

$$FC = ESC \quad (41)$$

Onde:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* (\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext} (\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc} (\vec{r}) \right) \phi_\nu (\vec{r}) d\vec{r} \quad (42)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* (\vec{r}) \phi_\nu (\vec{r}) d\vec{r} \quad (43)$$

$E_i$  é a energia das funções  $\psi_i$  de 1 elétron, que são chamados, neste contexto, de orbitais moleculares.

As integrais da equação (42) em relação aos termos da energia cinética, do potencial externo e de Coulomb são geralmente obtidos de forma analítica se o conjunto de base  $\{\phi_\mu\}$  for descrito por funções gaussianas.

$$XC_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* (\vec{r}) v_{xc} (\vec{r}) \phi_\nu (\vec{r}) d\vec{r} \quad (44)$$

No entanto, o termo de troca e correlação não pode ser calculado de forma analítica, pois a forma do potencial e a energia de troca e correlação são funções da densidade eletrônica por demais complicadas para serem analiticamente resolvidas. Técnicas sofisticadas de integração numérica foram desenvolvidas para a realização de cálculos DFT. Para a integração angular ao redor dos átomos, o esquema de Becke<sup>41</sup> se destaca por sua eficiência computacional e por fornecer uma partição natural da molécula. A integração da parte radial pode ser numericamente aproximada por esquema de quadratura, para gerar um conjunto de abscissas em um determinado intervalo. Geralmente a quadratura de Gauss-Chebyshev de segundo tipo<sup>42</sup> é a mais utilizada. A integração angular e radial é realizada nos programas modernos de uma forma adaptativa, ou seja, a malha de pontos molecular é gerada e adaptada de acordo com uma tolerância para a qualidade da integração numérica.<sup>43</sup> Pequenas variações de implementação podem ocorrer em função do programa utilizado e da estratégia de programação utilizada. No entanto o leitor deve estar atento que esta integração numérica acarreta consequência para o tempo de cálculo e ruído nos valores estimados durante o processo de convergência SCF.

Na Tabela 2, a energia total eletrônica para os átomos da 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> linhas da tabela periódica foram calculadas com

diferentes funcionais de troca e correlação. A energia eletrônica experimental é calculada como a soma das energias de ionização até ficar apenas o núcleo. No caso do átomo de hidrogênio, a equação de Schroedinger pode ser resolvida de forma analítica e o valor é exatamente 0,5 Hartree (13,606 eV). Devemos lembrar que não há energia de troca e nem de correlação por ter-se apenas 1 elétron. Na aproximação LDA, o funcional de troca é expresso pela equação (8) (Slater) e o funcional de correlação baseado no modelo de um gás homogêneo é geralmente utilizado a aproximação do Vosko, Wilk e Nusair,<sup>27</sup> geralmente chamado de VWN. Observa-se que aqui encontramos uma das principais fragilidades do método DFT: o problema da autointeração, pois como estes termos são avaliados pela densidade, mesmo que a densidade  $\rho$  seja constituída de apenas 1 elétron, o valor será diferente de zero. No método SVWN (Slater/VWN) os termos de troca e correlação não se cancelam. Além disso, mesmo o termo de Coulomb presente na equação (34) não é cancelado. Lembre-se de que, no método de Hartree-Fock, o termo de Coulomb é exatamente cancelado pelo termo de troca para elétrons com o mesmo spin, o que contribui para a obtenção de resultados energeticamente mais precisos para o átomo de hidrogênio.

A figura 4 mostra o erro em relação ao valor experimental para os diferentes funcionais de troca e correlação. Os funcionais PW91 e PBE fornecem resultados mais próximos dos valores experimentais, embora ainda mais negativos. Vale destacar que, na DFT, o princípio variacional não garante que a energia obtida será sempre maior do que o valor exato, mas sim maior do que a energia correspondente à densidade eletrônica exata. O funcional PBE0 que inclui parte do termo de troca exato do método de HF fornece resultados semelhantes para o caso dos átomos. De um modo geral, os métodos GGAs (PW91 e PBE) são avanços importantes em relação aos métodos locais ( $X\alpha$  e SVWN). O método PBE0 não apresenta valores consideravelmente melhores que os do GGA. Isso vai depender do sistema e o tipo de propriedade que deseja estimar. Para átomos com mais elétrons, o método de Hartree-Fock se distancia dos

valores experimentais como esperado, pois a energia de correlação passa a ser muito importante. No entanto, os funcionais de troca e correlação GGAs fornecem resultados bem melhores do que os métodos LDA e HF. Para o Ne, o erro médio de 0,06% para o funcional de XC PBE0 deve ser comparado com o erro de 0,3% do HF e 0,6% do método LDA. Este erro é ainda menor se analisarmos valores de reações químicas, pois os erros tendem a se cancelar.

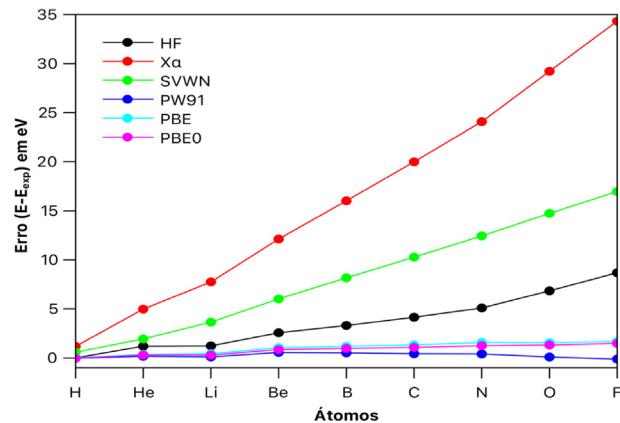


Figura 4. Erro (em eV) da energia total calculada por diferentes funcionais de troca e correlação utilizando o conjunto de funções de base DZVP em relação ao valor experimental

## 7. Considerações Finais

Apresentamos aqui os fundamentos da DFT, permitindo ao leitor fazer uma imersão na vasta literatura disponível sobre a teoria e suas extensões. Em seu aspecto formal, a teoria de funcional de densidade aproxima os resultados oriundos da solução da equação de Schroedinger de importantes conceitos relacionados a reatividade química. Ressaltamos que conceitos empíricos como eletronegatividade, dureza e maciez, princípio ácidos e bases duros e macios e o princípio da eletroneutralidade são definidos de forma rigorosa. Os conceitos de reatividade química como ataques nucleofílicos, eletrofílicos e radicalar também são definidos a partir das funções de Fukui para a DFT.

**Tabela 2.** Comparação da energia eletrônica total (em eV) calculada por diferentes funcionais de troca e correlação utilizando o conjunto de funções de base DZVP

At.	Exp <sup>44</sup>	HF	X $\alpha$	SVWN	PW91	PBE	PBE0
H	-13,606	-13,601	-12,427	-13,016	-13,637	-13,595	-13,634
He	-79,022	-77,822	-74,043	-77,078	-78,848	-78,657	-78,725
Li	-203,487	-202,253	-195,738	-199,835	-203,375	-203,049	-203,189
Be	-399,109	-396,540	-386,991	-393,088	-398,546	-398,055	-398,252
B	-670,870	-667,559	-654,855	-662,704	-670,350	-669,675	-669,898
C	-1029,815	-1025,664	-1009,829	-1019,539	-1029,383	-1028,481	-1028,737
N	-1485,470	-1480,374	-1461,392	-1473,030	-1485,059	-1483,895	-1484,213
O	-2042,677	-2035,837	-2013,467	-2027,944	-2042,576	-2041,117	-2041,360
F	-2713,819	-2705,133	-2679,500	-2696,850	-2713,933	-2712,135	-2712,327
Ne	-3508,554	-3497,792	-3468,927	-3489,154	-3508,569	-3506,396	-3506,580

A DFT é estendida para o formalismo dependente do tempo, permitindo simular espectros eletrônicos e investigar estados excitados. As equações de Casida<sup>45</sup> estão implementadas em diferentes pacotes computacionais e permitem investigar processos de transferência de elétrons, espectros UV-Vis e reações no estado excitado. Método para estimar os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foram desenvolvidos e implementados em diferentes programas computacionais.

Como o leitor pode perceber, o desenvolvimento da DFT é realizado por meio de um esforço hercúleo de muitos pesquisadores que se debruçam em cada detalhe da teoria, dando o embasamento, os fundamentos e a solidez que se apresenta a DFT atualmente. A sua implementação em pacotes computacionais também é um trabalho importante de muitos pesquisadores. Integrais analíticas para cada um dos termos das equações Kohn e Sham, levando-se em conta o momento angular (orbitais do tipo *s*, *p*, *d* e *f*) é um feito enorme. A estratégia de se expandir as funções de 1 elétron como conjuntos contraídos de gaussianas, ou funções de Slater, funções numéricas ou de ondas planas requer um minucioso estudo que compatibilize estratégia de programação com a arquitetura computacional e de paralelização.<sup>46</sup> Estas ferramentas estão disponibilizadas em pacotes computacionais que devem ser utilizados com parcimônia.

Os métodos numéricos são robustos e todo modelo químico utilizado para realizar cálculos resultará em dados que nem sempre terão sentido químico. Caberá ao cientista especializado em química computacional transitar entre o modelo químico, a teoria utilizada, o método computacional e a análise dos resultados para suas conclusões se tornem avanços científicos importantes. O que distingue um pesquisador na área computacional e um usuário de programas é a sua capacidade de obter resultados relevantes a partir da utilização da teoria de forma consciente, utilizando as ferramentas adequadas e com um conhecimento químico aprofundado.

## Agradecimentos

À Sandra de Lacerda pela revisão final do texto. Agradecemos o apoio financeiro concedido ao nosso grupo de pesquisa pelas agências CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Código de Financiamento 001), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), ao longo dos últimos 25 anos.

## Referências Bibliográficas

1. Drude, P.; Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* **1900**, 306, 566. [\[Crossref\]](#)
2. Paduani, C.; Band structure and Fermi surfaces of alternate structural phases of Co and Rh. *Solid State Communications* **2012**, 152, 28. [\[Crossref\]](#)
3. Bucci, F.; Sanna, A.; Profeta, G.; Continenza, A.; Gross, E. K. U.; *Ab initio* study of doping effects in the 42214 compounds: A new family of layered iron-based superconductors. *Physical Review B* **2017**, 95, 014415. [\[Crossref\]](#)
4. Mermin, N. D.; Ashcroft, N. W.; *Solid State Physics*, Cengage Learning: New York, 2009.
5. Zhou, B.; Carter, E. A.; First principles local pseudopotential for silver: Towards orbital-free density-functional theory for transition metals. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 184108. [\[Crossref\]](#)
6. Wesołowski, T. A.; Application of the DFT-based embedding scheme using an explicit functional of the kinetic energy to determine the spin density of Mg<sup>+</sup> embedded in Ne and Ar matrices. *Chemical Physics Letters* **1999**, 311, 87. [\[Crossref\]](#)
7. Dirac, P. A. M.; Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1930**, 26, 376. [\[Crossref\]](#)
8. Morgan, N. H.; Coutinho, K.; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Livraria da Física: São Paulo, 2007.
9. March, N. H.; *Self-Consistent Fields in Atoms*, 1st ed, Pergamon Press: Oxford, 1975.
10. Slater, J. C.; A Simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review* **1951**, 1, 385. [\[Crossref\]](#)
11. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **1964**, 136, B864. [\[Crossref\]](#)
12. Duarte, H. A.; Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova* **2001**, 24, 501. [\[Crossref\]](#)
13. Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **1965**, 140, 1133. [\[Crossref\]](#)
14. Levy, M.; Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the *v*-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1979**, 76, 6062. [\[Crossref\]](#)
15. Levy, M.; Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review A* **1982**, 26, 1200. [\[Crossref\]](#)
16. Levy, M.; Perdew, J. P.; Em *Density Functional Methods in Physics*; Dreizler, R. M.; da Providência, J., orgs.; Springer US: Boston, MA, 1985, cap. 2.
17. Lewis, H. W.; Fermi-Thomas model with correlations. *Physical Review* **1958**, 111, 1554. [\[Crossref\]](#)
18. Parr, R.; Yang, W.; *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* Oxford Science Publications: New York, 1994.
19. Parr, R. G.; Chattaraj, P. K.; Principle of maximum hardness. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 1854. [\[Crossref\]](#)
20. Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G.; HSAB principle. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 1855. [\[Crossref\]](#)
21. Chermette, H.; Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **1999**, 20, 129. [\[Crossref\]](#)

22. Geerlings, P.; Fias, S.; Boisdenghien, Z.; De Proft, F.; Conceptual DFT: Chemistry from the linear response function. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 4989. [\[Crossref\]](#)
23. Geerlings, P.; De Proft, F.; Chemical reactivity as described by quantum chemical methods. *International Journal of Molecular Sciences* **2002**, *3*, 276. [\[Crossref\]](#)
24. Ayers, P. W.; Levy, M.; Perspective on “Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity”. *Theoretical Chemistry Accounts* **2000**, *103*, 353. [\[Crossref\]](#)
25. Pal, R.; Chattaraj, P. K.; Electrophilicity index revisited. *Journal of Computational Chemistry* **2023**, *44*, 278. [\[Crossref\]](#)
26. Pal, R.; Poddar, A.; Chattaraj, P. K.; On the periodicity of the information theory and conceptual DFT-based reactivity descriptors. *Journal of Physical Chemistry A* **2022**, *126*, 6801. [\[Crossref\]](#)
27. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200. [\[Crossref\]](#)
28. Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters* **1980**, *45*, 566. [\[Crossref\]](#)
29. Perdew, J. P.; Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. *Physical Review Letters* **1985**, *55*, 1665. [\[Crossref\]](#)
30. Perdew, J. P.; Yue, W.; Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8800. [\[Crossref\]](#)
31. Perdew, J. P.; Wang, Y.; Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244. [\[Crossref\]](#)
32. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865. [\[Crossref\]](#)
33. Becke, A. D.; Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648. [\[Crossref\]](#)
34. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785. [\[Crossref\]](#)
35. Adamo, C.; Barone, V.; Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 6158. [\[Crossref\]](#)
36. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865 – Erratum *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1396. [\[Crossref\]](#) [\[Crossref\]](#)
37. Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I.; Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 062201. [\[Crossref\]](#)
38. Grimme, S.; Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 034108. [\[Crossref\]](#)
39. Roothaan, C. C. J.; New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69. [\[Crossref\]](#)
40. Szabo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1st ed, Dover Publications INC.: New York, 1989.
41. Becke, A. D.; A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 2547. [\[Crossref\]](#)
42. Pérez-Jordá, J. M.; San-Fabián, E.; Moscardó, F.; A simple, reliable and efficient scheme for automatic numerical integration. *Computer Physics Communications* **1992**, *70*, 271. [\[Crossref\]](#)
43. Krack, M.; Köster, A. M.; An adaptive numerical integrator for molecular integrals. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 3226. [\[Crossref\]](#)
44. Davidson, E. R.; Hagstrom, S. A.; Chakravorty, S. J.; Umar, V. M.; Fischer, C. F.; Ground-state correlation energies for two- to ten-electron atomic ions. *Physical Review A* **1991**, *44*, 7071. [\[Crossref\]](#)
45. Casida, M. E.; Huix-Rotllant, M.; Progress in time-dependent density-functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 287. [\[Crossref\]](#)
46. Köster, A. M.; Efficient recursive computation of molecular integrals for density functional methods. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 4114. [\[Crossref\]](#)