

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE: INICIAÇÃO AO FORMALISMO E PRIMEIRAS APLICAÇÕES¹

Caio Cesar Daumann², Daniel Vieira³

¹ Vinculado ao projeto “Teoria do funcional da densidade: desenvolvimento, implementação e modelos de sistemas de muitos corpos”

² Acadêmico do Curso de Licenciatura em Física – CCT – Bolsista

³ Orientador, Departamento de Física– CCT – daniel.vieria@udesc.br.

A principal ferramenta utilizada para o estudo de sistemas atômicos, moleculares e a matéria em geral é a teoria de Schrödinger da mecânica quântica. Ela nos fornece excelentes resultados comparando-os com os experimentais. A descrição de Schrödinger da mecânica quântica é baseada na resolução da equação de onda:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V\psi(\mathbf{r}, t)$$

A equação de Schrödinger nos fornece a função de onda e os níveis de energia do sistema estudado. Porém, resolver esta equação não é uma tarefa fácil, tanto que o átomo de hidrogênio é o único sistema atômico a possuir uma solução analítica. Para qualquer outro átomo ou molécula, devemos recorrer a aproximações ou resoluções numéricas. Mas, mesmo computacionalmente, não é factível utilizar a equação de Schrödinger para sistemas com muitos corpos. Então, desde a fundação da mecânica quântica, procura-se encontrar métodos para abordar sistemas de muitos elétrons.

A teoria dos funcionais da densidade (DFT) [1] surge justamente dessa dificuldade. A partir da definição de uma nova variável chamada de densidade eletrônica, a DFT busca abordar esses sistemas quânticos de maneira mais simples e menos custosa computacionalmente.

O nosso estudo da DFT foi relacionado a sistemas unidimensionais, utilizando alguns dos funcionais já bem estabelecidos na área, principalmente o funcional LDA (aproximação de densidade local) derivado em [2,3]. O implementamos em um algoritmo, a fim de realizar o estudo de sistemas unidimensionais. Vamos agora apresentar alguns resultados que obtivemos utilizando o funcional LDA, para calcular a energia total dos átomos além do potencial de ionização de cada um deles.

	Energia (exata)	LDA	PI (Exato)	LDA
H	-0.67	-0.651	0.67	0.654
He	-2.24	-2.196	0.75	0.751
Li	-4.21	-4.176	0.31	0.328
Be	-6.78	-6.760	0.33	0.347

Tabela 1: Comparações entre energias totais e potenciais de ionização.

Como podemos notar, as energias calculadas concordam muito bem com os resultados exatos e os potenciais de ionização tem resultados ainda melhores.

Outro resultado importante que obtivemos utilizando a LDA é relacionado com as moléculas. Reproduzimos a curva de energias de ligação de uma molécula de hidrogênio, dada abaixo.

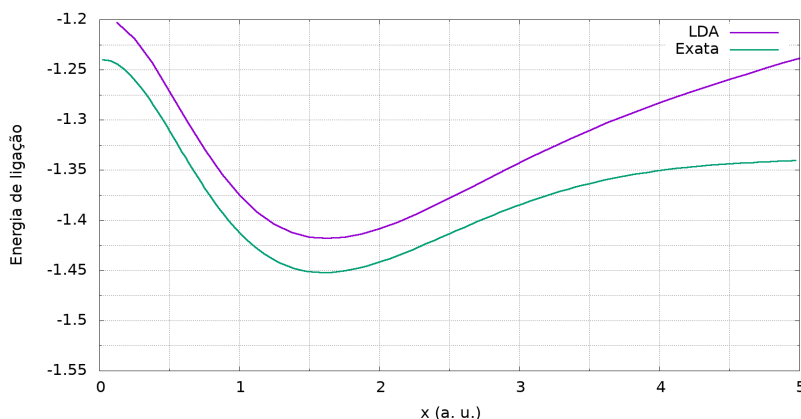


Figura 2: Energia de ligação para a molécula de hidrogênio.

Na Figura 2, temos os resultados obtidos pela LDA e os resultados exatos, que foram obtidos por meio de uma simulação de Monte Carlo. Obtivemos um mínimo de energia com $E = -1.418$ u.a. em aproximadamente em 1.6 u.a., assim como na curva exata, embora o mínimo de energia da curva exata seja $E = -1.451$ u.a. Embora a LDA forneça uma energia de ligação ligeiramente maior, em volta da distância de equilíbrio a LDA fornece uma boa descrição da curva de energia.

Nos estudos realizados utilizando a LDA conseguimos obter resultados bem próximos daqueles esperados, com um custo computacional extremamente inferior do que utilizando outros métodos. Embora não sejam resultados exatos, concluímos que a LDA nos fornece resultados satisfatórios devido ao seu custo computacional.

Palavras-chave: Teoria do funcional da Densidade. Aproximação da densidade local.

[1] KOHN, W.. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. **Reviews Of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p.1253-1266, 1 out. 1999. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>.

[2] HELBIG, N. et al. Density functional theory beyond the linear regime: Validating an adiabatic local density approximation. **Phys. Rev. A**, v. 83, n. 3, p. 1-5, 14 mar. 2011. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physreva.83.032503>.

[3] WAGNER, Lucas O. et al. Reference electronic structure calculations in one dimension. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 24, p.8581-8590, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp24118h>.