

A teoria dos funcionais da densidade (DFT) pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas no conceito de densidade electrónica. Criada por Walter Kohn nos anos 60, a DFT é uma teoria revolucionária, já que alia uma extrema simplicidade a uma precisão notável, permitindo assim o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia. Com a ajuda de computadores a DFT permite estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão e previsão das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. É também uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como a nanotecnologia, a biotecnologia, a invenção de novos materiais, etc. Em 1998, o Comité Nobel reconheceu a importância dos trabalhos na área da DFT, ao atribuir o Prémio Nobel da Química a Walter Kohn e a John Pople. Este artigo é uma pequena introdução ao mundo da DFT: à sua história, desenvolvimentos e aplicações.

MIGUEL A. L. MARQUES
Centro de Física Computacional
Universidade de Coimbra
P-3004-516 Coimbra
Portugal

marques@teor.fis.uc.pt

SILVANA BOTTI
Laboratoire des Solids Irradiés
École Polytechnique
Route de Saclay
91128 Palaiseau
França

O QUE É E PARA QUE SERVE A TEORIA DOS FUNCIONAIS DA DENSIDADE

Foi em 1925 que o físico austríaco Erwin Schrödinger marcou o início da Mecânica Quântica moderna ao propor a famosa equação que hoje tem o seu nome. Esta equação enganadoramente simples determina a função de onda quântica dum sistema – seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido – que por sua vez contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema. Depois de ver como a equação de Schrödinger explicava o átomo de hélio e a molécula de hidrogénio, Paul Dirac declarou que a Química teria chegado ao seu fim. É pena, acrescentou este físico inglês, vencedor do prémio Nobel juntamente com Schrödinger, que, para a grande maioria dos casos, a equação seja demasiado complicada para ser resolvida. De facto, os sistemas físicos para os quais podemos encontrar a solução exacta desta equação podem contar-se pelos dedos de uma mão: uma partícula livre, os átomos hidrogenóides... Perante este problema, os químicos e os físicos passaram os últimos 80 anos a tentar descobrir formas aproximadas de resolver a equação de Schrödinger.

Em 1964, o norte-americano de origem austríaca Walter Kohn publicou, juntamente com o seu aluno francês Pierre Hohenberg, um artigo onde apresentavam uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas na densidade electrónica. Esta densidade, normalmente representada por $\rho(\vec{r})$, mede a probabilidade de encontrarmos um electrão no ponto de coordenada \vec{r} . Sobrava, contudo, um problema: como determinar na prática $\rho(\vec{r})$ para um sistema real? A solução chegou no ano seguinte, novamente num artigo de Kohn, mas agora com Lu Sham. Estes dois artigos formam a base da denominada Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT, de *Density Functional Theory*). Esta foi uma teoria revolucionária, já

A QUE DOS FUN- ENSIDADE?

que aliava uma extrema simplicidade a uma precisão notável. Para além disso, o desenvolvimento dos computadores permitiu que as equações-chave desta teoria, as equações de Kohn-Sham, pudessem ser facilmente resolvidas para sistemas cada vez mais complexos.

A DFT foi acolhida de imediato com grande entusiasmo na Física do Estado Sólido, encontrando aplicações importantes no estudo de metais, semicondutores, etc. A sua introdução na Química foi mais lenta. Aqui, a contribuição do químico inglês John Pople foi fundamental, ao incluir a DFT no seu programa de computador GAUSSIAN – o programa de Química Quântica mais usado em todo o mundo. A DFT permitiu o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia, em que os computado-

res são usados para nos ajudar a compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. É também uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como a nanotecnologia, a biotecnologia, o desenvolvimento de novos materiais, etc. Por tudo isto, Walter Kohn e John Pople partilharam o prémio Nobel da Química de 1998.

Apresentamos aqui uma pequena introdução à DFT. Começamos por explicar o problema de muitos corpos – um dos problemas mais complicados que a Natureza nos coloca. Depois, descrevemos brevemente as ideias originais contidas nos dois artigos de Kohn já citados. Finalmente, ilustramos a utilidade desta teoria com um exemplo prático, e terminamos com algumas conclusões e reflexões para o futuro.

O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Antes de entrarmos no problema de muitos corpos, vamos olhar para um problema de um único corpo. Um dos exemplos mais simples, estudado na cadeira de Mecânica Quântica em qualquer curso de Física, é o átomo de hidrogénio. Neste caso, a equação de Schrödinger independente do tempo que descreve um electrão no campo eléctrico criado pelo núcleo de hidrogénio tem a seguinte forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}).$$

A primeira contribuição dentro dos parêntesis rectos é o termo cinético, escrito em função de $k = 1/4 \pi \epsilon_0$, da constante de Planck, \hbar , da massa do electrão, m , e do operador laplaciano

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2.$$

A segunda contribuição descreve a interacção electrostática entre o electrão (de carga $-e$) e o protão do hidrogénio (de carga $+e$). Esta equação de valores próprios a três dimensões determina os níveis de energia, E , que podem ser ocupados pelo electrão, e a função de onda do sistema, Ψ . Neste caso, a densidade electrónica do sistema, isto é, a probabilidade de encontrarmos um electrão no ponto \vec{r} , é o quadrado do módulo da função de onda,

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2.$$

O QUE É UM FUNCIONAL?

Todos nós sabemos o que é uma função: uma regra que faz corresponder a um número outro número. Um funcional não é mais do que uma regra que faz corresponder a uma função um número. De uma certa forma, um funcional é uma função de uma função. Um exemplo simples é o funcional que nos dá a área A debaixo da curva $f(x)$:

$$A[f(x)] = \int_a^b f(x) dx.$$

A disciplina da matemática que estuda os funcionais é a Análise Funcional.

Ao lado do hidrogénio na Tabela Periódica está o hélio, com os seus dois prótons e dois electrões. Note-se que os dois electrões não interagem apenas com os prótons do núcleo, mas também se repelem mutuamente através da interacção coulombiana. Neste caso, a equação de Schrödinger escreve-se:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_1|} - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_2|} + k \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

Esta equação diferencial a seis dimensões depende agora das coordenadas dos dois electrões, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . Tal como para o hidrogénio, as duas primeiras contribuições dentro dos parêntesis rectos são os termos cinéticos, as duas seguintes descrevem a interacção coulombiana entre os dois electrões e os dois prótons do núcleo, enquanto o último termo representa a repulsão entre os dois electrões. Apesar da aparente simplicidade, este último termo torna impossível a resolução analítica da equação. Contudo, é ainda possível obter uma solução extremamente precisa usando métodos numéricos.

É fácil de adivinhar o que acontece quando aumenta o número de electrões no sistema. O número de termos aumenta, a função de onda fica com cada vez mais variáveis, e a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger aumenta exponencialmente. Até para sistemas relativamente modestos é perfeitamente impensável tentar resolver directamente a equação de Schrödinger de muitos corpos, mesmo usando os supercomputadores mais poderosos do mundo! Além disso, num sistema de N electrões, Ψ depende de $3N$ variáveis. Walter Kohn costuma utilizar o átomo de azoto para ilustrar este problema. Vamos imaginar que conseguimos resolver a equação de Schrödinger para este átomo, e que queremos armazenar a função de onda em DVD. Como Ψ é uma função contínua, vamos apenas guardar os seus valores em alguns pontos do espaço, digamos 10 por cada variável (como o azoto tem 7 electrões, há $3 \times 7 = 21$ graus de liberdade, e assim 21 variáveis). O número total de valores a armazenar é portanto 10^{21} . Num computador cada número ocupa 8 bytes, o que dá um total de 8×10^{21} bytes, ou seja, cerca de $7,5 \times 10^{13}$ gigabytes. Sabendo que um DVD leva 4,7 gigabytes e que pesa cerca de 10 gramas, chegamos à conclusão de que necessitamos de $1,6 \times 10^8$ toneladas de DVD. Não será certamente fácil apresentar os resultados deste cálculo numa conferência!

A IDEIA DE KOHN

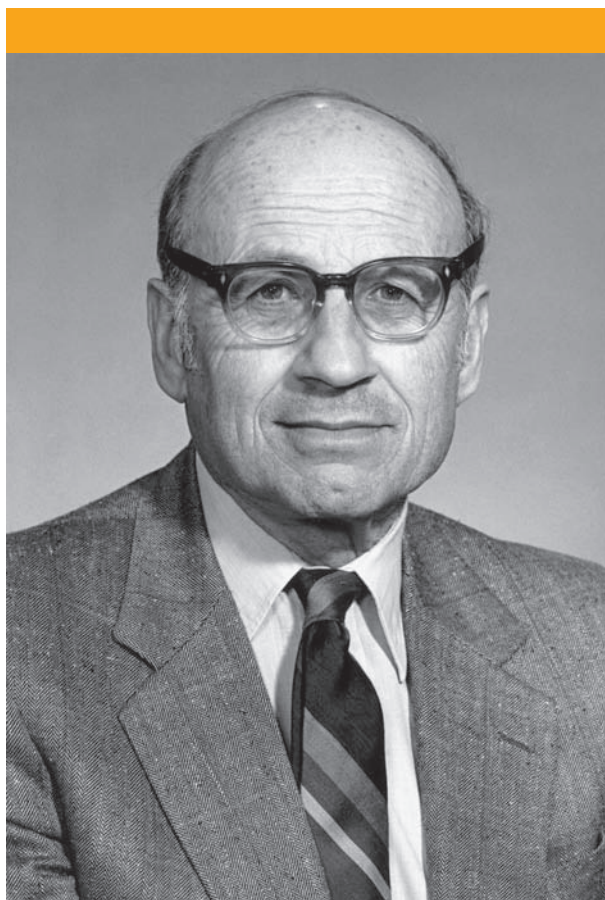
Num artigo de 1964, Walter Kohn e o seu aluno Pierre Hohenberg apresentaram uma reformulação da mecânica quântica que não utiliza funções de onda. A grandeza

básica que propuseram foi a densidade electrónica $\rho(\vec{r})$, uma simples função tridimensional que cabe em menos do que um DVD, mas que ainda contém toda a informação relevante sobre o sistema. De facto, Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, isto é, todas as

grandezas físicas que podemos medir num sistema, são unicamente determinadas por $\rho(\vec{r})$, ou seja, são *funcionais* da densidade. A dependência funcional é geralmente indicada com parêntesis rectos, isto é, $O[\rho]$ significa que o observável O é um funcional de $\rho(\vec{r})$. Por outras palavras, para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos de saber qual é a sua densidade electrónica. Além disso, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade. Este é o equivalente do princípio variacional de Rayleigh-Ritz.

A receita parece clara: como a energia total é um observável, podemos escrevê-la em termos de $\rho(\vec{r})$, isto é, $E[\rho]$. Minimizando este funcional, obtemos o estado fundamental do sistema e a sua densidade. Por sua vez, a partir desta densidade podemos calcular qualquer outra propriedade. No entanto temos um problema. Hohenberg e Kohn disseram apenas que os funcionais existem, não qual é a sua forma analítica exacta. Há, contudo, aproximações razoáveis para $E[\rho]$, a mais conhecida das quais dá pelo nome de teoria de Thomas-Fermi. Nesta teoria, que curiosamente surgiu muito antes da teoria dos funcionais da densidade, todas as componentes da energia são escritas em função de $\rho(\vec{r})$. Encontrar o estado fundamental do sistema não é assim mais do que um exercício de cálculo variacional. Embora a teoria de Thomas-Fermi seja capaz de explicar muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atómicas – que estão no cerne da teoria atómica e molecular.

Para conseguir descrever camadas, Walter Kohn, desta vez com Lu Sham, teve uma outra ideia genial. O problema consiste, como já sabemos, em determinar a densidade do sistema em interacção. A ideia é construir um sistema de electrões “fictícios”, onde os “electrões” não interagem uns com os outros, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original. Para isso, imergimos os nossos electrões fictícios num potencial efectivo, o potencial de Kohn-Sham, escolhido de forma a que esta condição seja satisfeita. Como este é um sistema de electrões independentes (não-interactuantes), eles obedecem a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham, muito seme-



Walter Kohn nasceu a 9 de Março de 1923, em Viena, na Áustria. De origem judaica, deixou o seu país natal fugindo do nazismo. Naturalizou-se norte-americano em 1957, e foi neste país que desenvolveu a maior parte da sua carreira académica. Autor de mais de duzentos artigos científicos, é o pai da Teoria dos Funcionais da Densidade. Por esse trabalho, recebeu o prémio Nobel em 1998, juntamente com John Pople.

lhante à equação para o átomo de hidrogénio. A única diferença é que o potencial eléctrico criado pelo núcleo do hidrogénio, $-k e^2/|\vec{r}|$, é substituído pelo potencial de Kohn-Sham, $v_{KS}(\vec{r})$. Podemos também provar que este potencial de Kohn-Sham é, ele próprio, um funcional da densidade, $v_{KS}[\rho](\vec{r})$. Escreve-se normalmente este funcional como a soma de três partes:

$$v_{KS}[\rho](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r}).$$

O primeiro termo representa o potencial externo, que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atómicos. O segundo, o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas-Fermi, leva em conta a inte-

racção electrostática clássica entre os electrões, isto é, a interacção entre o electrão e a densidade média de carga de todos os electrões do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interacção. Claramente, o problema agora é encontrar boas aproximações para este último termo.

A aproximação mais simples para $v_{xc}[\rho](\vec{r})$, a aproximação da densidade local (LDA, de *Local Density Approximation*), foi proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo. A LDA está baseada no paradigma mais utilizado em Física do Estado Sólido, o gás homogéneo de electrões, um sistema idealizado onde os núcleos atómicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante. Com esta aproximação, as equações de Kohn-Sham são pouco mais difíceis de resolver do que o átomo de hidrogénio. Não obstante, os cálculos já não podem ser efectuados analiticamente, com uma caneta e um papel. Mas as equações são facilmente resolvidas num computador. Apesar da sua simplicidade, a LDA dá resultados espantosos. Para sistemas finitos, átomos e moléculas, a precisão é equivalente à do método de Hartree-Fock, uma teoria desenvolvida nos anos 30, muito comum em Química Quântica, mas bastante mais pesada do ponto de vista computacional. Para sólidos, a LDA dá muito melhores resultados do que qualquer outra teoria existente até aos anos 80. Por isso se tornou no método padrão para calcular propriedades mecânicas, electrónicas, etc.

Já se passaram cerca de quarenta anos desde a invenção da LDA. Desde então já foram propostas inúmeras outras aproximações para o potencial de troca e correlação. As mais populares para o estudo de sólidos são agora as chamadas aproximações generalizadas de gradientes (GGA, de *Generalized Gradient Approximation*), aproximações um pouco mais complexas do que a LDA, já que envolvem o gradiente da densidade. Em Química Quântica, para o estudo de moléculas em fase gasosa, os métodos mais em voga são híbridos, contendo uma mistura de GGA com Hartree-Fock. Estes métodos híbridos têm uma precisão mais elevada do que muitos dos métodos tradicionais da Química Quântica, mantendo, contudo, uma grande simplicidade computacional, o que permite a sua aplicação a sistemas de grande complexidade.

Para além desta evolução teórica, as últimas décadas assistiram a um notável desenvolvimento dos computadores. Com computadores cada vez mais rápidos (a velocidade duplica em cada 18 meses segundo a famosa lei de Moore), e com métodos numéricos cada vez mais sofisticados, é agora possível usar a DFT para calcular propriedades de sistemas contendo milhares de átomos – o que é suficiente para simular diversas moléculas e materiais de grande interesse tecnológico. Desta forma, a DFT tornou-se numa ferramenta fundamental não só em física e em química,

mas também nalgumas áreas da bioquímica, da nanotecnologia, etc.

Infelizmente, a DFT original desenvolvida por Walter Kohn não pode ser aplicada a todos os sistemas electrónicos. Em particular, sistemas magnéticos, supercondutores, condensados de Bose-Einstein, etc. estão fora do domínio desta teoria. Nos últimos anos foram construídas diversas extensões que resolvem alguns destes problemas. Por exemplo, nos anos 80 foi proposta uma DFT para estudar problemas dependentes do tempo. Com esta teoria é possível calcular espectros de absorção óptica (literalmente, a cor das moléculas), espectros de fluorescência, etc. Também existem actualmente extensões da DFT que permitem o estudo de sistemas magnéticos e supercondutores (estes últimos foram uma adição recente). Os condensados de Bose-Einstein, contudo, continuam a estar para além das possibilidades da DFT.

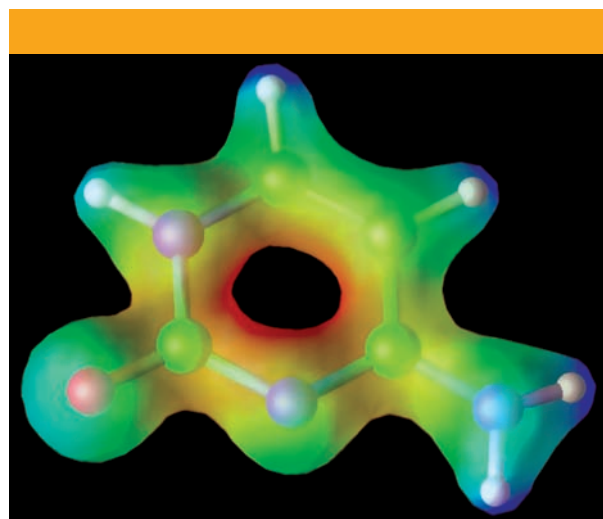
UM EXEMPLO

A melhor forma de ilustrar o que podemos fazer com a DFT é um exemplo prático. Vamos supor que queremos estudar a citosina, uma das quatro bases constituintes do ADN. É necessário compreender esta pequena molécula para perceber o comportamento do ADN, seguramente uma das moléculas mais importantes para a vida. Começamos por “esboçar” uma molécula de citosina no nosso computador. (Na realidade, existem programas que permitem desenhar moléculas da mesma forma que os arquitectos desenhavam uma casa num programa de CAD.) Partindo do nosso esboço, o computador modifica a posição dos átomos tentando descobrir a conformação de mais baixa energia. Isto faz-se com a ajuda da DFT, é claro. Conhecendo a geometria estável da molécula podemos usar novamente a DFT para calcular a densidade electrónica. Por curiosidade, mostramos na figura $\rho(\vec{r})$ para a citosina. A densidade é difícil de visualizar já que é uma função tridimensional. Por isso, o que está representado na figura é uma superfície de densidade constante. Podemos agora calcular diversas propriedades da molécula. Por exemplo, o momento dipolar da citosina é dado por

$$\vec{d}[\rho] = e \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}.$$

De igual forma, podemos analisar as ligações químicas, calcular energias de ionização, afinidades electrónicas, estudar os modos normais de vibração, calcular polarizabilidades, espectros de absorção e de emissão, susceptibilidades, propriedades de ressonância magnética nuclear (RMN), etc. Basicamente, todo o comportamento físico-químico da molécula está ao alcance de um clique do rato.

Fazemos notar que, embora os programas de computador mais utilizados para realizar este tipo de cálculos (o GAUSSIAN¹ para moléculas e o VASP² para sólidos) sejam comerciais, estão livremente disponíveis na Internet diversos programas que permitem efectuar cálculos usando DFT. Deixamos aqui uma ou duas sugestões para que os leitores mais curiosos possam experimentar por eles próprios: GAMESS³, um óptimo e completo programa de Química Quântica, com o qual se podem calcular propriedades moleculares com diversos níveis de precisão; ABINIT⁴ e PWSCF⁵, dois programas livres e extremamente poderosos para estudar sólidos. Para além disto, o ABINIT inclui um tutorial extraordinário com o qual se pode aprender muita Física do Estado Sólido.



Superfície de densidade constante da citosina, uma das componentes do ADN. Os átomos constituintes são: carbono (verde), hidrogénio (branco), azoto (azul) e oxigénio (vermelho). A superfície foi colorida com o valor do potencial electrostático.

CONCLUSÕES

Embora extremamente poderosa, a teoria dos funcionais da densidade desenvolvida por Walter Kohn tem algumas limitações. Há materiais para os quais esta teoria, mesmo com as aproximações mais recentes para o potencial de troca e correlação, dá resultados pouco precisos, ou mesmo qualitativamente errados. Na Física, um exemplo clássico é o dos materiais altamente correlacionados, como o óxido de níquel ou as cerâmicas supercondutoras. Na Química os problemas mais frequentemente mencionados são a interacção de van der Waals, as excitações de transferência de carga, etc. Claramente, os limites da DFT são os limites das aproximações existentes para o potencial de troca e correlação. A investigação nesta área continua, e

novos $v_{xc}[\rho](\vec{r})$ aparecem todos os anos pelas mãos de cientistas como, por exemplo, os norte-americanos John Perdew e Axel Becke. A investigação também continua para encontrar novas extensões da DFT e para melhorar as extensões já existentes.

É difícil prever o futuro da DFT. Com o desenvolvimento dos computadores, a DFT poderá ser aplicada a sistemas cada vez maiores e mais complexos. Para além disso, a melhoria das ferramentas que temos disponíveis, tanto teóricas como computacionais, dar-nos-á acesso a novas propriedades e a uma maior precisão. Estaremos assim cada vez mais perto do sonho que consiste em ter um laboratório virtual dentro do nosso computador, que nos permita compreender a matéria, natural ou artificial, que nos rodeia.

PARA SABER MAIS

1. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B 136**, 864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **A 140**, 1133 (1965). São os dois artigos seminais da DFT.
2. <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1998/index.html>. A página com informação oficial sobre o prémio Nobel de Walter Kohn e John Pople.
3. <http://dft.rutgers.edu/dftbook.html>. Um livro (incompleto) sobre DFT escrito por Kieron Burke. É um óptimo recurso para aprender as bases da teoria.
4. W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2ª ed., 2002; R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989. São dois manuais básicos sobre a DFT.
5. *A Primer in Density Functional Theory*, Springer Lecture Notes in Physics, **620**, 2003, C. Fiolhais, M. Marques and F. Nogueira, Eds.

NOTAS

- ¹ <http://www.gaussian.com/>
- ² <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- ³ <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- ⁴ <http://www.abinit.org/>
- ⁵ <http://www.pwscf.org/>

www.mtbrandao.com

mtb
m. l. brandão, lda.

A M.T.Brandão, Lda., é uma empresa com 20 anos de experiência na distribuição de equipamentos de Alta Tecnologia. Dispomos de uma equipa com formação adequada para um eficiente Apoio ao Cliente.



Possuímos uma vasta gama de material Didáctico adequado às diversas áreas experimentais da Física, abrangendo os vários níveis de ensino.

