



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Engenharia Química - PEQ/COPPE

COQ 875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos | 2026.2



Lista 05 - Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Prof. Elvis Soares

Data de Entrega: 02/9/26

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

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

com o funcional de Thomas-Fermi definido como

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

o funcional de Weisacker definido como

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

o funcional de Hartree definido como

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

e o termo de troca LDA dado por

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

- (a) Determine a derivada do funcional de Thomas-Fermi $E_{\text{TF}}[\rho]$.
- (b) Determine a derivada do funcional de Weisacker $E_{\text{W}}[\rho]$.
- (c) Determine a derivada do funcional de Hartree $E_{\text{H}}[\rho]$.
- (d) Determine a derivada do funcional de troca LDA $E_{\text{X}}^{(\text{LDA})}[\rho]$.

2. **DFT no PySCF:** Usando como base os notebooks do capítulo *PySCF* e dada a geometria da molécula de benzeno conforme a Tabela 1. Utilize o conjunto de base *aug-cc-pvdz* o método *RKS* com o funcional *B3LYP* nos cálculos.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.509893	0.163495	0.940289
C	-1.278900	-0.546346	-0.012204
H	-1.764073	-0.808035	0.918910
C	-1.933987	-0.756325	-1.220925
H	-2.928987	-1.181466	-1.230364
C	-1.310184	-0.419949	-2.417567
H	-1.819779	-0.583307	-3.358036
C	-0.031285	0.126400	-2.405432
H	0.454062	0.388157	-3.336442
C	0.623728	0.336345	-1.196676
H	1.618724	0.761488	-1.187281

Tabela 1: Posição dos átomos da molécula de Benzeno.

- (a) Determine a energia total da molécula no estado fundamental.
- (b) Determine as energias dos orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Qual a diferença de energia entre eles? Qual seria o comprimento de onda da luz incidente para dar exatamente essa energia? Em qual faixa do espectro eletromagnético está esse comprimento de onda?
- (c) Faça figuras dos orbitais HOMO e LUMO do item anterior usando o programa VESTA.
3. **Moléculas de 10 elétrons:** Usando como base os notebooks do capítulo *Otimização de geometrias* e as geometrias experimentais das moléculas de 10 elétrons (CH_4 , NH_3 , H_2O e FH) como fornecidas na Tabela 2.

Molécula	compr. de ligação (Å)	ângulo de ligação
CH_4	1.085	109.5°
NH_3	1.012	106.7°
H_2O	0.957	104.5°
FH	0.917	-

Tabela 2: Geometria experimental das moléculas de 10 elétrons.

Utilize o programa *PySCF* e o método de DFT denominado *RKS* (Restricted Kohn-Sham) e o conjunto de base *aug-cc-pvtz* para os seus cálculos.

- (a) Usando o funcional **LDA** determine a geometria otimizada das moléculas e compare com os valores experimentais da Tabela 2.

- (b) Usando o funcional **PBE** determine a geometria otimizada da molécula e compare com os valores experimentais da Tabela 2.
- (c) Usando o funcional **B3LYP** determine a geometria otimizada da molécula e compare com os valores experimentais da Tabela 2.