Part VII

Teoria de Campo Médio

11 Cálculo da fase condensada: visão microscópica

Vamos discutir brevemente como podemos calcular os estados de equilíbrio da fase condensada, em particular o sólido cristalino, a partir das equações microscópicas. Não consideraremos os aspectos, importantes, das propriedades de simetria, para o qual recomendamos o capítulo 8 do Mr (ref. 1). Vamos discutir apenas a *Teoria do Funcional de Densidade* ("Density Functional Theory" - DFT) e algumas técnicas de cálculo da energia eletrônica dos sólidos cristalinos. Para isso, utilizaremos os capítulos 9 e 10 do Mr (ref. 1), o artigo de revisão de K. Kapelle (ref. 2) e o livro de Martin (ref. 3), além de outras referências citadas nas notas.

11.1 Teoria do Funcional de Densidade

Consideremos inicialmente o problema de N elétrons na presença de M íons com carga Z:

$$\left[\sum_{i=1}^{N} \frac{-\hbar^{2} \nabla_{i}^{2}}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha}^{M} \frac{-Ze^{2}}{\left| \vec{r_{i}} - \vec{R_{\alpha}} \right|} + \sum_{i < j} \frac{e^{2}}{\left| \vec{r_{i}} - \vec{r_{j}} \right|} \right] \Psi(\vec{r_{1}}, ..., \vec{r_{N}}) = E\Psi(\vec{r_{1}}, ..., \vec{r_{N}}) \tag{1}$$

que vamos reescrever na forma

$$\left[\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r_i}) \right) + \sum_{i < j} U(\vec{r_i}, \vec{r_j}) \right] \Psi(\vec{r_1}, ..., \vec{r_N}) = E \Psi(\vec{r_1}, ..., \vec{r_N})$$
 (2)

onde escremos

$$v(\vec{r_i}) = \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{-Ze^2}{\left|\vec{r_i} - \vec{R_\alpha}\right|} \tag{3}$$

 \mathbf{e}

$$U(\vec{r_i}, \vec{r_j}) = \frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \tag{4}$$

Vamos escrever agora

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v(\vec{r}_i)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2$$
(5)

A grande dificuldade do problema reside no termo \hat{U} . Se soubermos resolver $\hat{T} + \hat{U}$, podemos resolver a equação de Schrödinger para qualquer potencial externo \hat{V} . Esse pode ser tanto para uma molécula, um condensado qualquer, ou um sólido cristalino. Podemos representar a solução da equação de Schrödinger de forma esquemática na forma

$$v(\vec{r}) \Rightarrow_{Eq.Sch.} \Psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N) \Rightarrow_{\langle \Psi | ... | \Psi \rangle} \text{observáveis}$$
 (6)

Entre os observáveis, por exemplo, temos a densidade de partículas, $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_1 ... d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N) \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_N)$$

$$= \left\langle \Psi \left| \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \Psi \right\rangle$$
(7)

A questão resume-se (sic) portanto a resolver a equação de Schrödinger para N-partículas. Sabemos que esse problema é extremamente complicado. Duas técnicas gerais podem ser aplicadas:

- i) Métodos perturbativos diagramáticos baseados no diagramas de Feynman e funções de Green;
- ii) Métodos de interação de configuração (CI), que basicamente constitui-se em uma expan-

são sistemática em determinantes de Slater, limitados ao número de estados de uma partícula considerados na sua construção.

Ambos métodos são de dificuldades consideráveis. O método CI, por exemplo, permite sua aplicação apenas a um número limitado de partículas. A teoria do funcional de densidade é uma alternativa. Essencialmente, ela propõe uma alternativa para resolver $\hat{T} + \hat{U}$, essencialmente, mapear o problema de N-partículas com \hat{U} em um problema de uma partícula sem \hat{U} . Para isso, a densidade $n(\vec{r})$ deixa de ser apenas um observador para ser uma variável fundamental na descrição do problema. Essa teoria foi introduzida por Hohenberg e Kohn (ref.) em 1964 e resume-se nos seguintes teoremas (ver ref. 3):

- Teorema I: para qualquer sistema de partículas interagentes na presença de um potencial externo $v(\vec{r})$, o potencial externo $v(\vec{r})$ pode se determinado de forma única, exceto por uma constante, pela densidade de partículas do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.
 - Corolário I: Uma vez que o hamiltoniano é completamente determinado, exceto por uma variação rígida na energia, a função de onda de muitos corpos para todo os estados, fundamental e excitados, é determinada. Logo, todo as propriedades do sistema são completamente determinadas se conhecemos a densidade do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.
- Teorema II: $Um\ functional\ universal\ para\ a\ energia\ E[n]\ em\ termos\ da\ densidade\ n(\vec{r})\ pode$ se definido, válido para qualquer potencia externo $v(\vec{r})$. Para um potencial particular $v(\vec{r})$, a energia exata do estado fundamental do sistema é um mínimo global desse funcional e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza esse funcional é a densidade extada do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.

Corolário II: O funcional E[n] é suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental. Em geral, os estados excitados do sistema devem ser obtidos de outra forma .

Esquematicamente, a teoria de HK pode ser representada na forma,

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad \stackrel{\text{HK}}{\longleftarrow} \quad n_0(\mathbf{r})$$

$$\downarrow \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \uparrow$$

$$\Psi_i(\{\mathbf{r}\}) \quad \Rightarrow \quad \Psi_0(\{\mathbf{r}\})$$

Vamos demonstrar os teoremas. O primeiro teorema demonstramos por contradição. Consideremos que temos dois potenciais externos que diferem por mais que uma constante, $v^{(1)}(\vec{r})$ e $v^{(2)}(\vec{r})$ e que levam a mesma densidade para o estado fundamental, $n_0(\vec{r})$. Os dois potenciais levam a dois hamiltonianos diferentes, $\mathcal{H}^{(1)},\mathcal{H}^{(2)}$, os quais produzem dois estados fundamentais diferentes (estamos nos limitando ao caso não-degenerado), $\Psi^{(1)}(\vec{r}^N), \Psi^{(2)}(\vec{r}^N)$. Como $\Psi^{(2)}(\vec{r}^N)$ não é auto-estado de $\mathcal{H}^{(1)}$, temos

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle$$
 (8)

O último termo pode ser escrito na forma

$$\langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(1)} - \mathcal{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle$$

$$= E^{(2)} + \int d\vec{r} \left[v^{(1)}(\vec{r}) - v^{(2)}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r})$$
(9)

Ou seja,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d\vec{r} \left[v^{(1)}(\vec{r}) - v^{(2)}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r})$$
(10)

Podemos inverter os índices e calcular $E^{(2)}$ da mesma forma:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d\vec{r} \left[v^{(2)}(\vec{r}) - v^{(1)}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r})$$
(11)

Somando as duas equações, temos

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \tag{12}$$

o que é uma desigualdade contraditória. Ou seja, não é possível termos dois potenciais externos, que diferem por mais que uma constante, produzindo a mesma densidade para o estado fundamental.

O corolário segue uma vez que o hamiltoniano é determinado de forma única, a menos de uma constante, pela densidade do estado fundamental. Em princípio, qualquer função de onda pode ser obtida a partir desse hamitoniano. A função de onda do estado fundamental é aquela que produz a menor energia.

Para demonstrar o segundo teorema seguimos os passos do artigo original. Basicamente, nos restringimos as densidades do estado fundamental paa os hamiltonianos que possuem um potencial externo. Essas densidades denominam-se "representação-V". Para uma discussão sobre o assunto, ver a ref. 2. Dessa forma, todas as propriedades do sistema, tais como sua energia cinética, são unicamente determinadas pela densidade $n(\vec{r})$. Podemos escrevê-las de forma funcional,

$$E_{HK}[n] = T[n] + U[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r})$$

$$\equiv F_{HK}[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r})$$
(13)

onde o funcional $F_{HK}[n]$ inclui todas as energias internas,

$$F_{HK}[n] = T[n] + U[n] \tag{14}$$

 $F_{HK}[n]$ é um funcional universal por construção uma vez que a energia cinética e a energia interna são funções apenas da densidade. Consideremos agora a densidade do estado fundamental $n^{(1)}(\vec{r})$, correspondente ao potencial externo $v^{(1)}(\vec{r})$. Temos

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle$$
(15)

Consideremos agora a densidade $n^{(2)}(\vec{r})$, correspondente a função de onda $\Psi^{(2)}(\vec{r})$. Temos então,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}$$
(16)

Portanto, a energia da eq. 13 calculada com a densidade $n_0(\vec{r})$ é a menor energia possível em relação a qualquer outra densidade $n(\vec{r})$. Com isso, se conhecemos o funcional $F_{HK}[n]$, podemos minimizar a equação 13 em relação a densidade para obtermos a densidade do estado fundamental e sua energia. Observe que nada é dito sobre os estados excitados.

11.2 O método de Kohn-Sham

Essencialmente, a idéia de Kohn e Sham é que, uma vez que a densidade de partículas pode ser escrita a partir da função de onda do estado fundamental, podemos minimizar o funcional da energia a partir da função de onda e não da densidade. Para isso, KS substituem o problema de um sistema de muitos corpos interagindo por um sistema auxiliar, o qual pode ser resolvido mais facilmente. O ansatz de KS assume que a densidade do estado fundamental do sistema original interagente é igual a de um determinado sistema não-interagente. Isso leva a equações de partículas independentes para o sistema não interagente que podem ser resolvidas com as dificuldades do problema de muitos corpos incorporadas no funcional da densidade para o termo de correlação e troca.

O ansatz de KS tem duas hipóteses principais:

- A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental do sistema auxiliar de partículas não interagentes. Essa é a chamada "representabilidade V-não interagente".
- O hamiltoniano auxiliar é escolhido tendo o operador de energia cinética usual e um potencial efetivo local $v_{eff}^{\sigma}(\vec{r})$ atuando no elétron com spin σ e posição \vec{r} .

Esquematicamente, ele pode ser resumido na forma

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \iff n_0(\mathbf{r}) \iff n_0(\mathbf{r}) \iff V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$$

$$\downarrow \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \downarrow$$

$$\Psi_i(\{\mathbf{r}\}) \Rightarrow \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) \qquad \qquad \psi_{i=1,N_e}(\mathbf{r}) \iff \psi_i(\mathbf{r})$$

O hamiltoniano auxiliar se escreve na forma

$$\mathcal{H}_{aux}^{\sigma} = -\frac{\hbar \nabla^2}{2m} + V^{\sigma}(\vec{r}) \tag{17}$$

A forma de $V^{\sigma}(\vec{r})$ será discutida mais tarde. Para o sistema de partículas interagentes, $N=N^{\downarrow}+N^{\uparrow}$, existe um estado fundamental com um elétron para cada um dos N^{σ} orbitais $\psi^{\sigma}_{i}(\vec{r})$ com menor energia ϵ^{σ}_{i} do hamiltoniano. A densidade do sistema auxiliar é então

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2$$
(18)

A energia cinética de partícula independente, T_s , é

$$T_s = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \left\langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} | \nabla \psi_i^{\sigma} |^2 \tag{19}$$

e definimos a energia clássica de interação de Coulomb, ou o termo de Hartree, na forma dependente da densidade,

$$E_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$
 (20)

Na aproximação de KS, o funcional da energia para o estado fundamental de HK para o problema de muitos-corpos interagente se escreve agora na forma

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_H[n] + E_{XC}[n]$$
(21)

Nessa expressão, bem como em todas as outras, não estamos incluindo um termo devido a interação entre os íons. Esse termo é necessário para estabilizar a solução. Juntamente com $v(\vec{r})$, E_H eles permitem a neutralidade do sistema.

A contribuição da correlação e troca do problema de muitos corpos está toda expressa no termo $E_{XC}[n]$. Utilizando as expressões de HK, podemos expressar esse termo na forma

$$E_{XC}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_H[n])$$
(22)

ou ainda,

$$E_{XC}[n] = \left\langle \hat{T} \right\rangle - T_s[n] + \left\langle \hat{U} \right\rangle - E_H[n] \tag{23}$$

Vemos que o termo de correlação e troca nada mais é do que diferença entre a energia interna, cinética e potencial, do problema de muitos-corpos interagentes e a energia cinética do sistema de partículas independentes e a interação elétron-elétron desse sistema, expressa pelo termo de Hartree.

Vamos proceder agora a encontrar as equações de Kohn-Sham. Para isso, vamos minimizar o funcional da energia em relação as funções de onda dos orbitais de KS, ψ_i^{σ} , uma vez que essas determinam a densidade e são determinadas por essa:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left[\frac{\delta V}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_H}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} \right] \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = 0$$
 (24)

com o vínculo

$$\left\langle \psi_i^{\sigma} | \psi_j^{\sigma'} \right\rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{ij} \tag{25}$$

e onde escrevemos

$$V[n] = \int d\vec{r}v(\vec{r})n(\vec{r}) \tag{26}$$

Podemos rapidamente calcular,

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i^{\sigma}(\vec{r})$$
 (27)

$$\frac{\delta V}{\delta n(\vec{r},\sigma)} = v(\vec{r}) \tag{28}$$

 \mathbf{e}

$$\frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \tag{29}$$

Utilizando o multiplicador de Lagrange para a condição de vínculo, temos a equação de Kohn-Sham, do tipo Schrödinger,

$$(\mathcal{H}_{KS}^{\sigma} - \epsilon_i^{\sigma})\psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0 \tag{30}$$

onde

$$\mathcal{H}_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{KS}^{\sigma}(\vec{r})$$
(31)

onde

$$v_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)}$$
$$= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}^{\sigma}(\vec{r})$$
(32)

A energia de troca e correlação se escreve utilizando $\epsilon_{XC}(\vec{r})$,

$$E_{XC}[n] = \int d\vec{r} \epsilon_{XC}([n], \vec{r}) n(\vec{r})$$
(33)

onde $\epsilon^{\sigma}_{XC}([n], \vec{r})$ é a energia de troca e correlação por partícula no ponto \vec{r} a qual depende apenas

da densidade $n(\vec{r}, \sigma)$ em torno do ponto \vec{r} . Essencialmente, a aproximação de Kohn-Sham separa o termo de Hartree, de longo alcance, do termo de curto alcance, de troca e correlação, o qual depende da densidade local. Daí o nome de aproximação da densidade local (LDA - "Local-Density Approximation"). O potencial $v_{XC}^{\sigma}(\vec{r})$ se escreve em termos de $\epsilon_{XC}(\vec{r})$ na forma

$$v_{XC}^{\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{XC}([n], \vec{r}) + n(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}([n], \vec{r})}{\delta n(\vec{r}, \sigma)}$$
(34)

A energia total do sistema é expressa por

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i^{KS} - \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r} \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d\vec{r} v_{XC}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) + E_{XC}[n_0]$$
 (35)

onde, exceto pelo primeiro termo, temos principalmente correções por dupla contagem nas interações.

Vamos analisar agora a energia de troca e correlação.

Energia de correlação: aproximação variacional. A equação de Hartree considera a interação elétron-elétron na aproximação clássica, isso é, com a função de onda sendo descrita pelo produto das funções de onda de uma partícula que estão ocupadas. A equação de Hartree-Fock inclui a energia de troca e considera a função de onda escrita na forma de determinante de Slater construído a partir das funções de onda de uma partícula que estão ocupadas. A diferente entre $E_{XC}[n]$ e a energia de interação elétron-elétron na aproximação de Hartree-Fock é definida como energia de correlação. Como essa energia é calculada partindo de uma função de onda mais geral que a de Hartree-Fock, a energia de correlação não pode aumentar a energia total e então $E_C[n] \leq 0$. Como a função construída pelos determinantes de Slater é mais geral que o simples produto entre as funções, temos também que $E_X[n] \leq 0$. Logo, $E_{XC}[n] \leq 0$.

Energia de correlação além da aproximação de campo médio. Vamos escrever a contribuição da interação elétron-elétron, \hat{U} , na forma

$$\hat{U} = \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\hat{n}(\vec{r}')\hat{n}(\vec{r}') - \hat{n}(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$
(36)

O termo da função delta subtrai a correlação do elétron com ele mesmo. O valor esperado desse operador $\left\langle \Psi | \hat{U} | \Psi \right\rangle$ envolve o valor esperado do produto da função densidade, $\left\langle \Psi | n(\vec{r}) n(\vec{r}') | \Psi \right\rangle$. O termo de Hartree, substitui essa contribuição pelo produto dos valores esperados de $n(\vec{r}) = \left\langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \right\rangle$, que é a aproximação de campo médio. Se escrevermos $\hat{n} = n + \delta n_{flut}$, e substituirmos na equação 36, vemos que a diferença entre $\left\langle \Psi | \hat{U} | \Psi \right\rangle$ e o termo de Hartree é inteiramente devido as flutuações δn_{flut} e a correção de auto-interação no termo de Hartree. As flutuações quânticas em torno do valor esperado estão na origem da correlação quântica entre as partículas interagentes.

Energia de correlação: buracos. Ambos os termos de troca e correlação procuram deixar os elétrons afastados um dos outros. Isso levou ao desenvolvimento do conceito de buraco de troca e correlação, $n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$, a qual descreve a redução na probabilidade de encontrarmos um elétron em \vec{r}' se tivermos um elétron em \vec{r} . A energia de troca e correlação pode ser escrita na forma de uma interação do tipo de Hartree, entre a distribuição de carga $n(\vec{r})$ e o buraco de XC, $n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = n_X(\vec{r}, \vec{r}') + n_C(\vec{r}, \vec{r}')$,

$$E_{XC}[n] = \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n_{XC}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$
(37)

a qual define $n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$. A componente de troca $E_X[n]$ do funcional exato de troca e correlação descreve a diminuição da energia devido a antissimetrização da função de onda. Ele da origem ao buraco de troca $n_X(\vec{r}, \vec{r}')$, o qual obedece a regra de soma

$$\int d\vec{r}' n_X(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \tag{38}$$

O termo de correlação $E_C[n]$ contribui para uma diminuição adicional da energia porque elétrons com spins opostos também evitam uns aos outros. O buraco de correlação tem sua integral igual a zero e, portanto,

$$\int d\vec{r}' n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \tag{39}$$

O buraco de XC também pode ser escrito na fomra

$$n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r}')(\bar{g}[n](\vec{r}, \vec{r}') - 1) \tag{40}$$

onde \bar{g} é a média da função de correlação de par, $g(\vec{r}, \vec{r}')$ sobre todos os valores da interação partícula-partícula, de zero (sistema KS) até $\langle \hat{U} \rangle$ (sistema interagente). Essa média é simplesmente expressa em termos de uma constante de acoplamento α , na forma

$$\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^1 d\alpha g_\alpha(\vec{r}, \vec{r}') \tag{41}$$

Para a interação de Coulomb, $\alpha=e^2$.

Observações:

- Uma das principais dificuldades do esquema DFT com LSDA reside nos estados excitados.
- Vários desenvolvimentos foram realizados ao longo dos anos procurando generalizar e aperfeiçoar a utilização. Entre eles destacam-se a presença de magnetismo no sistema, isto é, densidade dependendo do spin, temperatura e a dependência temporal, essa última visando a solução dos estados excitados do sistema. Ver as referências indicadas para uma discussão sobre esses trabalhos.

References

- [1] Michael P. Marder, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc., 2000 (2a. ed. 2010).
- [2] Klaus Kapelle,
- [3] Martin,
- [4] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 2000.
- [5] S. Alexander e J. McTague, Should All Crystals Be bcc? Landau Theory of Solidification and Crystal Nucleation, Phys. Rev. Lett. 41, 702 (1978).
- [6] T.V. Ramakrishnan e M. Yussouff, First-principles order-parameter theory of freezing, Phys. Rev. B 19, 2775 (1979).
- [7] F.A. Lindermann, Z. Phys. **11**, 609 (1910).
- [8] G. Grimvall e S. Sjödin, Correlation of Properties of Materials to Debye and Melting Temperatures, Phys. Scripta 10, 340 (1974).
- [9] J.-P. Hansen e L. Verlet, Phys. Rev. **184**, 150 (1969).
- [10] M. Baus, The present status of the density-functional theory of the liquid-solid transition, J. Phys. Condens. Matter. 2, 2111 (1990).
- [11] Y. Singh, Density-Functional Theory of Freezing and Properties of the Ordered Phase, Phys. Rep. 207, 351 (1991).
- [12] P. Tarazona, Mol. Phys. 62, 375 (1987), P. Tarazona, Phys. Rev. A 31, 2672 (1985),
 W.A. Curtin e N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A 32, 2909 (1985).
- [13] M. Baus e J.L. Colot, Mol. Phys. **55**, 653 (1985).