UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

DANIEL VIEIRA

Correções de auto-interação na teoria do funcional da
densidade: investigação em modelos de sistemas de
muitos corpos

São Carlos

2010

DANIEL VIEIRA

**Correções de auto-interação na teoria do funcional da
densidade: investigação em modelos de sistemas de
muitos corpos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título
de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Klaus Werner
Capelle

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Vieira, Daniel

Correções de auto-interação na teoria do funcional da
densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos
corpos. / Daniel Vieira; orientador Klaus Werner Capelle. --
São Carlos, 2010.

173 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em
Física – Área de concentração: Física Básica) – Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Teoria do
funcional da densidade dependente do tempo. 3. Funcionais
orbitais da densidade. 4. Correções de auto-interação. 5.
Modelo de Hubbard. 6. Poços quânticos semicondutores. I.
Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Daniel Vieira

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.
Área de Concentração: Física Básica.

Aprovado em: 26/02/2010

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Klaus Werner Capelle

Instituição: UFABC

Assinatura

Profa. Dra. Thereza Cristina de Lacerda Paiva

Instituição: UFRJ

Assinatura

Profa. Dra. Maria Carolina de Oliveira Aguiar

Instituição: UFMG

Assinatura

Prof. Dr. Eduardo Miranda

Instituição: UNICAMP

Assinatura

Prof. Dr. Valter Luiz Libero

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Agradecimentos

Klaus, faz seis anos! Eu, vindo de Joinville, mais do que isso, sempre joinvilense. Foi uma aventura mudar para o interior paulista. Mas, a cada dia, considerando o que houve de bom, de ruim ou indiferente, tenho a certeza da decisão acertada. Obrigado, de verdade, pela paciência, presença, ausência, elogios, críticas e todos os ensinamentos, sejam de física ou não. Há quem diga que o mais importante não é a física, e eu concordo.

Mãe, Pai, faz 27 anos! Não poderei dizer que lembro do dia em que nos conhecemos, mas, sim, lembro dos dias em que conscientemente senti a presença e o carinho de vocês. A única certeza é a do amor incondicional.

Minhas irmãs! Como é bom estar em Joinville e tê-las por perto. E fui ainda presenteado com dois sobrinhos lindos! (Pode parecer coisa de tio, mas são lindos mesmo.)

Pessoal de Sanca, faz seis anos! Meu amigo único inicial, Klaus, se tornou dezenas de amigos, colegas, conhecidos...O barriga-verde passou a paulista sem nem perceber. Obrigado pela presença e suporte! Sem esquecer, o mesmo vale para o pessoal de Join!

People from the USA! Six months together, no doubts, it was very nice! To the Chinese and Japanese friends, the curiosity about the Asiatic continent has become much stronger. I see you there soon! Carsten, thank you very much for the warm reception, I have learned so much, and it was not only about physics.

O mais importante em uma tese de física não é a física. O mais importante, e não pensemos só em teses ou em física, são as pessoas. Com elas aprendemos, ensinamos, somos e oferecemos metamorfose. Em especial, ao amigo⁺⁺ Antonio, presente mesmo que quase sempre fisicamente distante. Fundamental.

Este trabalho foi financiado pela FAPESP.

Resumo

VIEIRA, D. **Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos.** 2010. 173 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Neste trabalho utilizamos sistemas modelos no desenvolvimento, implementação e análise de funcionais orbitais da densidade, focando, em particular, nas correções de auto-interação de Perdew-Zunger (PZSIC) e Lundin-Eriksson (LESIC). Aplicamos as correções de auto-interação ao funcional local (LDA) do modelo de Hubbard e de poços quânticos semicondutores, ambos unidimensionais, no caso estático e dependente do tempo, respectivamente. Para o modelo de Hubbard unidimensional, comparamos a LDA, LDA+PZSIC e LDA+LESIC, identificando o desempenho para energias e densidades do estado fundamental, com e sem impurezas locais, além do gap fundamental de energia. Em adição, averiguamos o desempenho diante de cargas fracionárias, estabelecendo conexões com o erro de delocalização da LDA. Mostramos a possibilidade da correta descrição das frequências das oscilações de Friedel no modelo de Hubbard, além de investigar como a falha da LDA em reproduzir esse aspecto pode estar relacionada com os erros de auto-interação e delocalização. Investigamos ainda as diferentes possibilidades de implementação autoconsistente de qualquer funcional orbital da densidade, analisando a relação entre funcionais aproximados e suas implementações aproximadas. Nos poços quânticos, sob o enfoque dependente do tempo, analisamos a descontinuidade do potencial de troca e correlação ao variarmos o número de partículas, em dois processos distintos: a ionização eletrônica em um poço simples e dissociação de um poço duplo assimétrico. No último caso, avaliamos os efeitos da descontinuidade no número total de partículas em cada poço, revelando os mecanismos que resgatam a neutralidade elétrica durante processos de dissociação, com a correta carga final inteira.

Palavras-chave: *Teoria do funcional da densidade. Teoria do funcional da densidade dependente do tempo. Funcionais orbitais da densidade. Correções de auto-interação. Modelo de Hubbard. Poços quânticos semicondutores.*

Abstract

VIEIRA, D. **Self-interaction corrections in density functional theory: investigation in models of many-body systems.** 2010. 173 p. Thesis (Doctoral) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

In this work we use model systems to develop, implement and analyse orbital-dependent density functionals, focusing, specifically, on the self-interaction corrections (SICs) of Perdew and Zunger (PZSIC) and of Lundin and Eriksson (LESIC). These self-interaction corrections are applied to the local-density approximation (LDA) for the one-dimensional Hubbard model and for semiconductor quantum wells, in one-dimensional static and time-dependent situations. For the one-dimensional Hubbard model we compare LDA, LDA+PZSIC and LDA+LESIC, and investigate the performance of these approaches for ground-state energies, densities and energy gaps, with and without impurities in the system. We also consider the case of fractional charges, where a connection to the delocalization error of the LDA can be made. We show that in principle a correct description of the frequencies of Friedel oscillations in the Hubbard model can be obtained from DFT, and investigate how the failure of the LDA in reproducing this is related to the self-interaction and delocalization errors. Moreover, we investigate different procedures for the selfconsistent implementation of any orbital-dependent functional, and analyse the question of the interplay between an approximate functional and its approximate implementation. For quantum wells systems we analyse, in a time-dependent framework, the discontinuity of the exchange-correlation potential under variation of the particle number in two different processes: the ionization of a simple quantum well and the dissociation of an asymmetric double well. In the latter case, we also consider the effect of changes in the particle number in each subwell, thus revealing the mechanism that restores electric neutrality during dissociation, with correct final charge.

Keywords: *Density functional theory. Time-dependent density functional theory. Orbital-dependent density functionals. Self-interaction corrections. Hubbard model. Semiconductor quantum wells.*

Lista de Figuras

- Figura 4.1 Representação de uma configuração permitida para o modelo de Hubbard considerando um orbital por sítio. Cada sítio da rede pode estar vazio, unicamente ocupado por um elétron com spin *up* ou *down*, ou duplamente ocupado por elétrons com spins opostos. 63
- Figura 5.1 Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.10) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Lundin e Eriksson em suas duas versões, V e E, relativo à energia do estado fundamental exata. $N_s = 37$ sistemas são considerados para cada U/t 85
- Figura 5.2 Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.10) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Perdew e Zunger, relativo à energia do estado fundamental exata. $N_s = 37$ sistemas são considerados para cada U/t 85
- Figura 5.3 Erro na densidade do estado fundamental (como definido na equação 5.11) para a LDA e LDA corrigida pelas abordagens LESIC e PZSIC, relativo às densidades exatas do estado fundamental. $N_s = 37$ sistemas são considerados para cada U/t 88
- Figura 5.4 Erro na densidade do estado fundamental com os sítios da borda e centrais removidos, para a LDA e LDA corrigida pelas abordagens LESIC e PZSIC, relativo às densidades exatas do estado fundamental. $N_s = 16$ sistemas são considerados para cada U/t 88

Figura 5.5	Erro médio no gap fundamental de energia (como definido na equação 5.13) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Lundin e Eriksson em suas duas versões, V e E, relativo ao gap fundamental de energia exato. $N_s = 25$ sistemas são considerados para cada U/t	91
Figura 5.6	Erro médio no gap fundamental de energia (como definido na equação 5.13) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Perdew e Zunger, relativo ao gap fundamental de energia exato. $N_s = 25$ sistemas são considerados para cada U/t	92
Figura 5.7	Erros médios na energia do estado fundamental para o sistema com uma impureza atrativa (como definido na equação 5.14) em relação às energias exatas: $N = 4$, a. $L = 11$; b. $L = 13$ and c. $L = 15$	94
Figura 5.8	Erros médios na densidade do estado fundamental no sítio da impureza atrativa (como definido na equação 5.15) em relação às densidades exatas: $N = 4$, a. $L = 11$; b. $L = 13$ and c. $L = 15$	94
Figura 5.9	Erros médios na energia do estado fundamental para o sistema com uma impureza repulsiva (como definido na equação 5.14) em relação às energias exatas: $N = 4$, a. $L = 11$; b. $L = 13$ and c. $L = 15$	95
Figura 5.10	Erros médios na densidade do estado fundamental no sítio da impureza repulsiva (como definido na equação 5.15) em relação às densidades exatas: $N = 4$, a. $L = 11$; b. $L = 13$ and c. $L = 15$	95
Figura 5.11	Energia do estado fundamental como função do número de partículas N_σ para diferentes valores de interação U . Para $U = 10, 0t$ e $U = 30, 0t$, traçamos apenas as curvas LDA e LDA+PZSIC. As linhas tracejadas lineares indicam os valores exatos.	98
Figura 5.12	Energia do estado fundamental em função do número de partículas N_σ para diferentes valores de L . As linhas tracejadas lineares indicam os valores exatos.	99

Figura 5.13	Duas figuras superiores: energia do estado fundamental em função do número de partículas N_σ para diferentes valores de curvatura do potencial externo, traçado nas duas figuras inferiores.	100
Figura 5.14	Oscilações de Friedel em sistemas unidimensionais obtidas via diagonalização exata: a. sistemas abertos sob diferentes interações U , com $N = 4$ e $L = 12$; b. sistema aberto com uma impureza atrativa central de magnitude $V_i = -1,0t$, $N = 4$ e $L = 13$	102
Figura 5.15	Potenciais de Hartree e XC exatos, bem como para as diferentes aproximações: LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Conjunto de parâmetros: $N = 4$, $L = 12$ e $U = 1,0t$	104
Figura 5.16	Potencial de Hartree e XC exatos, bem como para as diferentes aproximações: LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Conjunto de parâmetros: $N = 4$, $L = 12$ e $U = 4,0t$	105
Figura 5.17	Potencial de Hartree e XC exatos, bem como para as diferentes aproximações: LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Conjunto de parâmetros: $N = 4$, $L = 12$ e $U = 12,0t$	106
Figura 5.18	Potenciais de Hartree exatos e para a aproximação MSIC, para diferentes valores de U . Parâmetros: $N = 4$ e $L = 12$	107
Figura 5.19	Potenciais XC exatos e para a aproximação MSIC, para diferentes valores de U . Parâmetros: $N = 4$ e $L = 12$	108
Figura 5.20	Desvios médios nas densidades do estado fundamental em relação aos resultados exatos, para a LDA e LDA+MSIC, conforme definido na equação (5.11).	108
Figura 5.21	Autovalores Kohn-Sham mais altamente ocupados ε_{HO} em função de cargas fracionárias, para $L = 12$ e $U = 4t$	109

Figura 5.22	Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U	114
Figura 5.23	Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (5.34).	114
Figura 5.24	Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para os autovalores KS mais altamente ocupados, conforme definido na equação (5.35).	115
Figura 5.25	Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U	116
Figura 5.26	Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).	116
Figura 5.27	Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para os autovalores KS mais altamente ocupados, conforme definido na equação (5.35).	117

Figura 5.28	Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33)	117
Figura 5.29	Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).	118
Figura 5.30	Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para os autovalores KS mais altamente ocupados, conforme definido na equação (5.35).	118
Figura 5.31	Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U	120
Figura 5.32	Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (5.34).	120
Figura 5.33	Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U	121

Figura 5.34	Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).	121
Figura 5.35	Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33).	122
Figura 5.36	Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).	122
Figura 7.1	Potencial XC PZSIC e LESIC para um poço GaAs/Al _{0,3} Ga _{0,7} As de 20 nm com número total de elétrons N_s levemente diferentes. Linha sólida: Potencial com apenas a primeira subbanda ocupada. Linha tracejada: Potencial quando a segunda subbanda é ocupada infinitesimalmente.	138
Figura 7.2	Painel superior: geometria do poço quântico para o estudo dos efeitos da redução da barreira de potencial. Painel inferior: geometria do poço quântico utilizada no estudo da dissociação de um poço duplo.	141
Figura 7.3	Número de elétrons na segunda subbanda em função do tempo, ilustrando o escape após a redução da profundidade do poço quântico a um terço do valor inicial em $t = 0$	142
Figura 7.4	Amostras instantâneas dos potenciais XC LDA, PZSIC e LESIC para o processo de escape de elétrons mostrado na figura 7.3. A ionização da segunda subbanda produz um salto do potencial XC, que forma estruturas onduladas que se movem rapidamente para longe do poço.	143

- Figura 7.5 Número de elétrons no poço quântico da esquerda, N_{left} , em função do número total de elétrons N_{total} de um poço quântico duplo dissociado. Ambas as abordagens SIC predizem um decréscimo abrupto de N_{left} ao atingir a região em que a segunda subbanda seria ocupada no poço isolado (linhas pontilhadas horizontais). 145
- Figura 7.6 Evolução temporal de N_{left} para dois pontos indicados na figura 7.5. A redução do número de partículas no poço da esquerda ocorre assim que o sistema é suficientemente separado, fazendo com que a estrutura de subbanda do poço isolado comece a se tornar relevante. 146
- Figura 7.7 Amostras instantâneas da densidade e do potencial XC PZSIC. Aumentando o potencial XC, o sistema impede que os elétrons ocupem a segunda subbanda, forçando-os a se mover para o poço quântico da direita. Um pico de potencial surge entre os poços, levando a uma força repulsiva. As linhas tracejadas indicam o potencial externo $V_{ext}(z, t)$, já as pontilhadas a densidade $n(z, t)$ 147

Lista de Tabelas

- Tabela 4.1 Energia exata por sítio (estado fundamental), de forma autoconsistente via LDA, Hartree, simulação da energia LDA via escalonamento global (F) e local (f) do potencial base de Hartree, além da implementação pós-Hartree (P). Todas as energias foram multiplicadas por $-10/t$. Primeiro conjunto de três linhas: $L = 10$ sítios com $N = 2$ elétrons. Segundo conjunto de três linhas: $L = 10$ sítios com $N = 8$ elétrons. Terceiro conjunto de três linhas: $L = 100$ sítios com $N = 96$ elétrons. Em todos os cálculos consideramos condições de contorno abertas com $v_{ext} = 0$ 74
- Tabela 4.2 Autovalores Kohn-Sham mais altamente ocupados obtidos via cálculos autoconsistentes LDA, Hartree, simulação LDA via escalonamento global (F) e local (f) do potencial base de Hartree. Os sistemas são os mesmos considerados na tabela 4.1. 75
- Tabela 4.3 Critério de validade e análise de erro para o sistema das tabelas 4.1 e 4.2. C_2 é definido na equação (3.84), as outras colunas esboçam, para cada termo da expressão da energia total (3.85), a diferença entre os resultados puramente autoconsistentes e obtidos via GSSC. O erro na energia total é dado por $\Delta E_0 = \Delta E_{KS} - \Delta V_{int} + \Delta E_{int}$, e sempre significamente menor que cada um dos erros individuais. Primeiro conjunto de nove linhas: escalonamento global. Segundo conjunto de nove linhas: escalonamento local. Note que não definimos um critério de validade para o escalonamento local. 76

Tabela 5.1	Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.10) separado para sistemas com interações fracas e fortes (colunas 1 e 2) e para todos os sistemas investigados (coluna 3). Os valores em negrito são os melhores em cada coluna (regime de interação).	87
Tabela 5.2	Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.11) separado para sistemas com interações fracas e fortes (colunas 1 e 2) e para todos os sistemas investigados (coluna 3). Os valores em negrito são os melhores em cada coluna. Primeiro grupo de dados: estatística completa, incluindo todos os sítios. Segundo grupo de dados: estatística reduzida após a exclusão dos sítios da borda e centrais.	90
Tabela 5.3	Erro médio no gap fundamental de energia (como definido na equação 5.13) separado para sistemas com interações fracas e fortes (colunas 1 e 2) e para todos os sistemas investigados (coluna 3). Os valores em negrito são os melhores em cada coluna (regime de interação).	93

Sumário

1	Introdução	23
2	Tratamento do problema quântico de muitos corpos	27
2.1	Primeiras simplificações	27
2.2	Teorias de Thomas-Fermi, Hartree-Fock e Thomas-Fermi-Dirac	29
3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	35
3.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	35
3.2	Equações de Kohn-Sham	38
3.3	O funcional de troca e correlação (XC)	41
3.4	Correções de auto-interação	43
3.5	O método do potencial efetivo otimizado (OEP) e suas simplificações	50
3.6	Autoconsistência escalonada	53
4	Modelo de Hubbard unidimensional	61
4.1	Definição	62
4.2	Solução de Lieb e Wu	64
4.3	DFT aplicada ao modelo de Hubbard unidimensional	66
4.3.1	Pseudo LDA	68
4.3.2	Bethe-Ansatz LDA	70
4.4	Autoconsistência escalonada aplicada ao modelo de Hubbard	73
5	Correções de auto-interação para o modelo de Hubbard	79
5.1	Comparação de correções de auto-interação e assinatura de correlações fortes	80
5.1.1	Procedimento OEP para o modelo de Hubbard	81
5.1.2	Energias do estado fundamental	84
5.1.3	Densidades do estado fundamental	87

5.1.4	Gap fundamental de energia	89
5.1.5	Energias e densidades do estado fundamental na presença de impurezas locais	92
5.1.6	Energias do estado fundamental sob cargas fracionárias	96
5.1.7	Oscilações de Friedel	101
5.2	Implementação de funcionais orbitais: o modelo de Hubbard como labora- tório teórico	110
5.2.1	Comparação entre OEP e suas alternativas	113
5.2.2	Comparação entre dados exatos, OEP e suas alternativas	119
6	Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (TDDFT)	125
6.1	Teorema de Runge-Gross e equações de Kohn-Sham dependentes do tempo .	125
6.2	O funcional de troca e correlação dependente do tempo	127
7	Poços quânticos unidimensionais	131
7.1	Aproximação de massa efetiva	131
7.2	DFT aplicada a poços quânticos unidimensionais	134
7.3	TDDFT aplicada a poços quânticos unidimensionais: assinatura da descon- tinuidade do potencial XC dependente do tempo	139
8	Conclusões	149
	Referências	155
	Apêndices	167
A	Dedução da equação OEP	167

1 Introdução

Introduzida por Hohenberg e Kohn em 1964, a teoria do funcional da densidade (DFT) (1,2,3,4) tem se tornado uma das principais ferramentas para o tratamento do problema quântico de muitos corpos N . A principal razão encontra-se no fato de deixarmos a complexidade da função de onda de $3N$ variáveis em troca da densidade espacial de partículas, que contém apenas três graus de liberdade. Mais do que isso, o formalismo proposto por Kohn e Sham (2) permitiu a solução do problema de muitos corpos em termos de uma equação de partículas independentes, sujeitas a um potencial efetivo capaz de incorporar toda a física envolvida no problema original, o que inclui os efeitos da correlação eletrônica. Formalmente, a DFT é uma abordagem exata. O ponto de interrogação, no entanto, diz respeito ao potencial efetivo a ser utilizado no formalismo de Kohn-Sham (KS), mais precisamente, ao termo de troca e correlação (XC), o único a ser aproximado. A procura por funcionais XC cada vez mais precisos e de ainda praticidade computacional tem norteado o desenvolvimento da DFT.

Nesse sentido, a procura por novos funcionais XC tem sido feita em duas frentes principais: (i) a satisfação de vínculos exatos conhecidos e (ii) o ajuste de parâmetros empíricos que reproduzam dados experimentais e/ou numéricos, obtidos via técnicas de elevado custo computacional. A tendência mais aceita na física, no entanto, promove satisfazer mais vínculos e ajustar menos parâmetros (5). Por essa razão, a utilização de sistemas modelos bem controlados tem se tornando uma importante ferramenta para o entendimento e construção de funcionais da densidade, bem como de suas estratégias de implementação computacional, sendo estes os principais temas a serem abordados na presente tese.

O modelo de Hubbard unidimensional (6,7,8,9,10,11,12,13), tradicionalmente tratado numericamente via técnicas precisas, porém custosas, constitui um bom exemplo de modelo bem controlado a partir do qual a performance de funcionais da densidade e

suas estratégias de implementação podem ser investigadas. Apesar da simplificação inerente na sua construção, o modelo de Hubbard unidimensional é reconhecido, entre outros aspectos, por incorporar as bases para a descrição de sistemas supercondutores a altas temperaturas, além da transição metal-isolante, antiferromagnetismo, ferromagnetismo e outras propriedades eletrônicas de sólidos com bandas estreitas de energia (13,14). Assim sendo, podemos utilizar uma formulação DFT para o modelo de Hubbard sob pelo menos dois aspectos: (a) possibilitar o tratamento de sistemas complexos, que se tornam computacionalmente inviáveis para métodos mais precisos; (b) fazer do modelo um laboratório teórico, a partir do qual diferentes funcionais de densidade e estratégias de implementá-los possam ser testadas, comparadas e entendidas. O segundo item constitui o principal objetivo da presente tese.

Um dos vínculos exatos mais difíceis de serem satisfeitos pela maioria dos funcionais da densidade diz respeito ao chamado erro de auto-interação (SIE), segundo o qual a energia de interação de funcionais aproximados não se cancela em sistemas com $N = 1$ partícula, mantendo uma interação espúria de um elétron consigo próprio. Esse é um dos preços a ser pago por deixarmos a complexidade das funções de onda em prol da simplicidade das densidades de partículas. Funcionais modernos tendem a ser construídos já levando em conta a eliminação do SIE, porém a metodologia mais empregada considera correções de auto-interação (SIC), que, ao serem aplicadas a um funcional aproximado, reproduzem o resultado exato no caso monoelétrônico. Um exemplo de SIC bastante conhecida e utilizada é a proposta de Perdew e Zunger (PZSIC) (15). Uma alternativa mais recente é a proposta de Lundin e Eriksson (LESIC) (16). Apesar de conceitualmente diferentes, ambas as propostas utilizam os orbitais Kohn-Sham como ingredientes de sua formulação, constituindo exemplos de funcionais orbitais da densidade.

Funcionais orbitais da densidade têm se tornado uma das principais abordagens para o desenvolvimento da DFT moderna (17). Além das correções de auto-interação, exemplos são as meta e hiper GGAs, que, ao considerarem explicitamente os orbitais KS, satisfazem um número maior de vínculos exatos do que as abordagens mais simplificadas como as locais e semi-locais da densidade. A implementação computacional, no entanto, constitui

um dos principais desafios que complica a utilização prática dos funcionais orbitais da densidade. A maneira formalmente correta de implementá-los, via procedimento de potencial efetivo otimizado (OEP) (17,18,19), pode ser excessivamente custosa em sistemas estendidos. Portanto, a investigação de alternativas ao OEP é de crucial importância para o desenvolvimento e implementação de novos funcionais da densidade.

Consideraremos aqui a utilização do modelo de Hubbard unidimensional como laboratório teórico para a implementação, comparação e análise dos funcionais orbitais da densidade PZSIC e LESIC, ambos aplicados à aproximação de densidade local (LDA) formulada para o modelo. Como base de comparação, utilizaremos os resultados provenientes da diagonalização exata. Em um primeiro momento, consideraremos a implementação OEP dos funcionais PZSIC e LESIC, comparando-os entre si diante de diferentes observáveis físicos, como a energia e densidade do estado fundamental, com e sem impurezas locais, além do gap fundamental de energia e de um estudo dedicado às cargas fracionárias, que nos conduz ao problema de auto-interação de muitos elétrons. Mais do que livre do SIE para $N = 1$, um funcional da densidade deve ser livre do SIE diante de muitos elétrons (N-SIE) (20,21,22,23,24,25), um conceito mais sutil e que demonstra estar relacionado com o erro de delocalização (24,25) de funcionais locais como a LDA. Em uma segunda frente, investigaremos maneiras de simplificar ou evitar o procedimento OEP para funcionais orbitais, utilizando como exemplos concretos os funcionais PZSIC e LESIC. As conclusões dessa investigação deixarão clara a importância conjunta do funcional da densidade e seu procedimento de implementação autoconsistente.

Além do caso estático, a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) (26,27,28,29) constitui uma importante ferramenta para o tratamento do problema quântico de muitos corpos em situações dinâmicas, em que a evolução temporal da densidade de partículas passa a ser relevante. Exemplos de uso da TDDFT são cálculos de energia de excitação e a descrição de processos induzidos por campos externos que variam com o tempo. Do caso estático, um conhecido vínculo exato a ser satisfeito diz respeito à descontinuidade do potencial XC na medida em que cruzamos um número inteiro de partículas N (30). Formalmente, não há prova que o mesmo vínculo deva ser satisfeito

para o caso dependente do tempo. No entanto, há resultados numéricos que indicam a mesma tendência, com o potencial sofrendo deslocamentos rígidos entre dois instantes de tempo caracterizados por diferentes números de partículas (31, 32). Nesse sentido, investigaremos aqui o comportamento dos potenciais XC PZSIC e LESIC no tratamento da ionização eletrônica em poços quânticos semicondutores unidimensionais, que, a exemplo do modelo de Hubbard, constituem um exemplo de modelos bem controlados a serem utilizados na investigação de funcionais da densidade. Mais do que isso, a idéia também consiste em mostrar uma assinatura da descontinuidade do potencial XC dependente do tempo em uma grandeza física observável: como modelo de molécula diatômica, investigaremos um processo de dissociação de um poço duplo assimétrico, mostrando em tempo real como o salto rígido do potencial XC afeta a população em cada um dos poços, além de fornecer um indicativo dos mecanismos que resgatam a neutralidade elétrica durante processos de dissociação.

Em suma, a presente tese está assim organizada: no capítulo 2 introduzimos o problema quântico de muitos corpos, algumas de suas simplificações e formas de tratamento. No capítulo 3 descrevemos a teoria do funcional da densidade, dando ênfase para as diferentes classes de aproximações para o funcional XC e suas formas de implementação computacional. No capítulo 4 introduzimos o modelo de Hubbard unidimensional, sua solução exata para o caso uniforme e a formulação da DFT para este modelo. O capítulo 5 é dividido em duas partes: (i) aplicação e análise das correções de auto-interação PZSIC e LESIC ao funcional LDA do modelo de Hubbard unidimensional, via procedimento OEP; (ii) análise das diferentes formas de simplificar ou evitar o procedimento OEP, destacando as vantagens, desvantagens e consequências de cada uma das alternativas. No capítulo 6 introduzimos a teoria do funcional da densidade dependente do tempo e no capítulo 7 descrevemos uma aplicação da TDDFT aos poços quânticos unidimensionais, verificando os efeitos da descontinuidade do potencial XC PZSIC e LESIC dependente do tempo em processos de ionização eletrônica em poços simples e dissociação de poços duplos assimétricos.

2 Tratamento do problema quântico de muitos corpos

Uma parte significativa da física e química seria resolvida se a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos pudesse ser exatamente determinada. Essa é, no entanto, uma tarefa de considerável complexidade. Primeiramente, é possível mostrar que os comprimentos de onda associados aos elétrons passam a se sobrepor, de forma que eles se tornam quanticamente correlacionadas. Além disso, uma segunda dificuldade diz respeito ao número de elétrons envolvidos: o acoplamento das interações eletrônicas devido à sobreposição do comprimento de onda faz com que uma solução analítica se torne inviável para sistemas de mais de um elétron. A complexidade cresce dramaticamente com o aumento do número de elétrons, fazendo com que o tratamento da estrutura eletrônica da matéria se torne um problema quântico de muitos corpos.

2.1 Primeiras simplificações

As equações necessárias para a solução exata do problema quântico de muitos corpos são perfeitamente conhecidas. As propriedades de qualquer sistema quântico independente do tempo (não relativístico) podem ser determinadas via solução da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

em que $\hat{H}$, E e $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ indicam o Hamiltoniano, a energia total do sistema e a função de onda de muitos elétrons N e núcleos M , respectivamente. A matéria consiste de elétrons e núcleos interagindo entre si via a lei de Coulomb. Consequentemente, o Hamiltoniano para qualquer sistema (mais uma vez desprezando efeitos relativísticos) é dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

em que M e N indicam o número de núcleos e elétrons no sistema, m_Z , Z e $\mathbf{R}$ são a massa, carga e posição dos núcleos, m_e , $-e$ e $\mathbf{r}$ são a massa, carga e posição dos elétrons. Os primeiros dois termos da equação (2.2) indicam a energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente. Os termos restantes representam a energia potencial Coulombiana surgindo da repulsão núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron. Embora tudo seja em princípio exatamente conhecido, a equação de Schrödinger (2.1) com esse Hamiltoniano é simplesmente inviável de ser resolvida: o problema quântico de muitos corpos é focalizado na tarefa de encontrar boas aproximações para o Hamiltoniano (2.2) e função de onda Ψ , retendo o comportamento físico correto ao preço de um custo computacional ainda gerenciável.

A primeira simplificação para o problema é atribuída a Born e Oppenheimer (33), reconhecendo que na maioria dos casos os graus de liberdade nucleares e eletrônicos podem ser desacoplados em virtude de exibirem dinâmicas diferenciadas: os núcleos são da ordem de $\sim 10^3 - 10^5$ vezes mais pesados que os elétrons. Portanto, podem ser considerados estacionários diante da dinâmica eletrônica, com os elétrons se movendo através de um potencial externo fixo, devido aos núcleos. De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a complexidade do Hamiltoniano completo de muitos corpos (2.2) se reduz àquela de um Hamiltoniano essencialmente eletrônico

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

e um Hamiltoniano descrevendo o movimento dos núcleos, que não será considerado aqui. Resolver a equação de Schrödinger com o Hamiltoniano anterior é, contudo, uma tarefa ainda extremamente complexa para a maioria dos casos. A função de onda de muitos elétrons contém $3N$ variáveis, que para um sólido contendo $N \sim 10^{26}$ elétrons é simplesmente um número intratável de graus de liberdade.

Nesse sentido, a busca por abordagens adequadas de aproximação para o problema de muitos elétrons tem sido uma importante meta desde a fundação da mecânica quântica, no início do século passado. Muitos avanços têm sido feitos, proporcionando a descrição precisa de inúmeros fenômenos físicos e químicos. Um formalismo completo, contudo, é ainda inexistente. Na próxima seção discutiremos algumas das principais ferramentas desenvolvidas ao longo do último século. Por questões de simplicidade, a partir de agora adotaremos unidades atômicas, escolhidas de modo que

$$\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1. \quad (2.4)$$

2.2 Teorias de Thomas-Fermi, Hartree-Fock e Thomas-Fermi-Dirac

Começamos com a teoria de Thomas-Fermi (TF), proposta na década de 1920 (34, 35, 36) e que faz uma significativa suposição conceitual: assumir a densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, como a variável chave do problema, em vez da função de onda de muitos elétrons. Essa abordagem simplificou consideravelmente o problema, visto que a densidade contém apenas três graus de liberdade, as coordenadas x, y, z do sistema. A energia de Thomas-Fermi é composta por três termos,

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3r + \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.5)$$

O primeiro termo, que indica a energia cinética, é construído a partir de um sistema homogêneo de elétrons não interagentes, via conceito de aproximação da densidade local (LDA), a ser abordado em detalhes na seção 3.3. O segundo termo indica a energia potencial clássica devida à interação entre os elétrons e um campo externo, geralmente o campo nuclear. Já o último termo, de origem também essencialmente clássica, engloba as interações repulsivas entre os elétrons do sistema, aqui representados por suas densidades, $n(\mathbf{r})$.

Além de considerar uma aproximação local para a energia cinética, em nenhum momento a teoria TF inclui contribuições de natureza quântica às interações elétron-elétron e elétron-núcleo. Nesse sentido, em 1930 Dirac (34, 35, 36) propôs um aprimoramento, sugerindo a inclusão de uma aproximação para a interação de troca (de caráter quântico) entre os elétrons. A idéia consiste em aproximar a energia de troca a partir de um sistema homogêneo de elétrons independentes. Os detalhes serão descritos na sequência, após a introdução do conceito de energia de troca na aproximação de Hartree-Fock.

Também em 1930 surgiu a teoria de Hartree-Fock (34, 35, 36), que complementa a aproximação anteriormente proposta por Hartree ao incluir a interação de troca. Segundo a teoria de Hartree-Fock, a função de onda de muitos elétrons Ψ é escrita como um produto antisimetrizado de orbitais, incluindo todas as permutações de coordenadas eletrônicas, ou seja

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) - \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) + \dots]. \quad (2.6)$$

Em 1951, Slater percebeu que a função de onda de Hartree-Fock pode ser representada como um determinante $N \times N$, hoje conhecido como determinante de Slater:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1 s_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

com os orbitais sujeitos ao vínculo de ortogonalização

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d^3r = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.8)$$

Utilizando o determinante de Slater, a energia de Hartree-Fock pode ser obtida a partir do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano (2.3), resultando em

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3r \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} d^3r d^3r'. \end{aligned} \quad (2.9)$$

O primeiro termo representa a energia de um sistema de elétrons independentes sujeitos a um potencial externo, aqui sem uma aproximação funcional local para a energia cinética, como é feito na abordagem Thomas-Fermi. A segunda parte corresponde à energia de interação clássica de Hartree (E_H), equivalente ao terceiro termo da equação (2.5) no caso TF. O último termo, conhecido como energia de troca (E_x) e de origem puramente quântica, surge da natureza antisimétrica da função de onda de Hartree-Fock, desaparecendo quando $s_i \neq s_j$, uma consequência do princípio de exclusão de Pauli.

A energia de Hartree-Fock do estado fundamental (E_0^{HF}) é obtida minimizando a equação (2.9) com relação aos orbitais, sujeitos ao vínculo de ortogonalização (2.8). Assim, teremos que

$$\frac{\delta}{\delta \psi_k(\mathbf{r})} \left[E_{HF} - \sum_i^N \varepsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \right] = 0, \quad (2.10)$$

com ε_i atuando como multiplicador de Lagrange. O resultado é a chamada *equação de*

Hartree-Fock, escrita como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_j^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \right] \psi_i(\mathbf{r}) -$$

$$\left[\sum_j^N \int \frac{\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} d^3r' \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{HF} \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Em geral, as equações de Hartree-Fock não possuem solução analítica, sendo resolvidas via processo iterativo, autoconsistente. Uma exceção é o caso de um gás de elétrons homogêneo, em que o potencial externo constante leva a ondas planas que resultam na energia de troca prevista por Dirac, conforme descrito a seguir.

Aprimorando a teoria de Thomas-Fermi, Dirac (34, 35, 36) propôs a inclusão de uma aproximação para a energia de troca entre os elétrons. Para tanto, fez uso de um sistema homogêneo de elétrons independentes, aproximando localmente a energia de troca do sistema em questão. De acordo com a equação (2.9), a energia troca é escrita como

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} d^3r d^3r'. \quad (2.12)$$

Para um gás de elétrons independentes temos que

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}. \quad (2.13)$$

A partir de então, substituindo a equação (2.13) em (2.12), é possível mostrar que (34)

$$\frac{E_x^{hom}[n]}{V} = e_x^{hom}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (2.14)$$

Agora, a fim de aplicarmos o resultado a sistemas não homogêneos, procedemos uma aproximação local da densidade:

$$E_x^D[n] = \int e_x^{hom}[n]_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r, \quad (2.15)$$

fazendo-nos concluir que

$$E_x^D[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d^3r. \quad (2.16)$$

Assim, a energia segundo a aproximação de Thomas-Fermi-Dirac é dada por

$$E^{TFD}[n] = E^{TF}[n] + E_x^D[n], \quad (2.17)$$

com $E^{TF}[n]$ fornecido pela equação (2.5).

Apesar da inclusão da energia de troca, as aproximações locais empregadas, que tomam como base um gás de elétrons uniforme, não permitem a utilização das abordagens TF ou TDF na aplicação a sistemas altamente não homogêneos como átomos ou moléculas, estando inclusive aquém dos resultados previstos pela aproximação Hartree-Fock, que apesar de não incluir a correlação eletrônica, fornece um tratamento mais preciso dos termos de energia cinética e de troca.

Ainda, a teoria de Hartree-Fock não é exata porque considera apenas o determinante de Slater como aproximação para a função de onda eletrônica. Diante de interações, o movimento dos elétrons é mais correlacionado que a descrição de campo médio proposta por Hartree e Fock. Essa energia de interação desprezada pela teoria Hartree-Fock é comumente chamada de energia de correlação, definida como

$$E_c = E_0 - E_{HF}, \quad (2.18)$$

em que E_0 é a energia exata do estado fundamental. Uma vez que o método Hartree-Fock é variacional, ou seja, $E_{HF} \geq E_0$, a energia de correlação é uma quantidade sempre negativa. No caso de um sistema composto por um *único elétron*, $E_c = 0$, com a teoria Hartree-Fock sendo exata, já que para $N = 1$ temos $E_x = -E_H$.

3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Introduzida em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (1,2,3,4) é hoje uma das principais ferramentas para o cálculo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Ao considerar a *densidade* como variável chave, a DFT constitui uma alternativa aos métodos tradicionais da física e química quântica, expressos essencialmente em termos da função de onda de muitos elétrons $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. A rigor, ambas as propostas, de Thomas-Fermi e de Hartree-Fock, podem ser consideradas como ancestrais da DFT moderna. Contudo, enquanto tais teorias são intrinsecamente aproximadas, a DFT, em princípio, é formalmente exata.

3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

Dos conceitos de mecânica quântica elementar, sabemos que a especificação de um potencial externo V_{ext} permite a completa caracterização de todas as propriedades de um sistema Coulombiano de N elétrons não relativístico e tridimensional. Hohenberg e Kohn (HK) demonstraram que a densidade pode ser usada no lugar do potencial como a variável chave. Isso é o que afirma o *teorema de Hohenberg-Kohn* (HK), revelando a essência da DFT: utilizar a densidade, em vez da função de onda, como entidade fundamental.

Seguindo a idéia do artigo original (1), o teorema de Hohenberg-Kohn pode ser demonstrado via contradição. Propomos a existência de dois potenciais distintos (por mais

de uma constante), $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$, produzindo a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Assim, em virtude dos potenciais, teremos também duas funções de onda, Ψ_1 e Ψ_2 . Do princípio variacional segue então que:

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,1} | \Psi_1 \rangle \leq \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,1} | \Psi_2 \rangle. \quad (3.1)$$

Portanto

$$E_0^{(1)} < \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,1} + \hat{V}_{ext,2} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle$$

$$E_0^{(1)} < \langle \Psi_2 | \hat{H}^{(2)} + \hat{V}_{ext,1} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle \quad (3.2)$$

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \langle \Psi_2 | \hat{V}_{ext,1} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle$$

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int d^3r \, n_2(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r}) \right]. \quad (3.3)$$

Da mesma forma:

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_2 | \hat{H}^{(2)} | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}^{(2)} | \Psi_1 \rangle, \quad (3.4)$$

e assim

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int d^3r \, n_1(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) \right]. \quad (3.5)$$

Somando as equações (3.3) e (3.5), obtemos:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < \int d^3r \, [n_2(\mathbf{r}) - n_1(\mathbf{r})] \left[\hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r}) \right] + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}. \quad (3.6)$$

Agora, se $n_2(\mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r})$, teremos que:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \implies \text{contradição!} \quad (3.7)$$

Portanto, $n_2(\mathbf{r})$ não pode ser igual a $n_1(\mathbf{r})$ caso Ψ_1 seja diferente de Ψ_2 . Ou seja:

$$\Psi_1 \neq \Psi_2 \implies \text{então} \implies n_1(\mathbf{r}) \neq n_2(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

$n(\mathbf{r})$ determina $\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r})$ é funcional de $n(\mathbf{r})$

Finalmente:

$$\Psi(r_1 \dots r_N) = \Psi[n(\mathbf{r})]. \quad (3.9)$$

Podemos ainda mostrar que além das informações a respeito do estado fundamental, é possível provar a possibilidade de descrever quaisquer estados excitados. Para tanto, basta mostrar que $V = V[n(\mathbf{r})]$. Partindo da equação de Schrödinger para o estado fundamental:

$$\hat{H}\Psi_0 = (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V})\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (3.10)$$

$$V = E_0 - \frac{(\hat{T} + \hat{U})\Psi_0[n_0]}{\Psi_0[n_0]}, \quad (3.11)$$

ou seja, Ψ_0 determina V a menos de uma constante. Então, se Ψ_0 é funcional de $n_0(\mathbf{r})$, V também o é.

Resumindo, temos

$$n_0(\mathbf{r}) \longrightarrow \Psi_0(r_1 \dots r_N) \longrightarrow V \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \{\Psi, E\}_n \quad (3.12)$$

Finalmente, podemos escrever que:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi[n] \rangle \quad (3.13)$$

$$\begin{array}{llll} n \neq n_0 & \longrightarrow & \Psi \neq \Psi_0 & \implies E > E_0 \\ n = n_0 & \longrightarrow & \Psi = \Psi_0 & \implies E = E_0 \end{array}$$

A fim de entendermos de forma mais clara como a densidade pode ser utilizada como variável chave, uma das equações básicas da DFT diz respeito à energia total de um sistema eletrônico

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n], \quad (3.14)$$

decomposta em suas contribuições de energia cinética $T_s[n]$ de um sistema *não interagente*, interação clássica de Hartree $E_H[n]$ e energia devido a um potencial externo $V_{ext}[n]$. Além

disso, $E_{xc}[n]$ representa a contribuição de *troca e correlação* (XC), que inclui todas as correções necessárias às aproximações efetuadas nos dois primeiros termos, ou seja

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - E_H[n]), \quad (3.15)$$

com $T[n]$ e $V_{ee}[n]$ rotulando as energias cinética e de interação. Assim posto, uma vez conhecido o funcional $E_{xc}[n]$ exato, a energia do problema de muitos corpos seria *exatamente* determinada, via densidade como variável chave. Na prática, no entanto, há a necessidade de aproximarmos o funcional XC, tal que a procura por funcionais XC precisos e, ao mesmo tempo, de factível implementação computacional, tem norteado o desenvolvimento da DFT.

3.2 Equações de Kohn-Sham

Podemos agora nos perguntar como calcular a densidade n do sistema. A resposta a essa pergunta nos conduzirá a chamada *equação de Kohn-Sham* (2). Seguindo o princípio variacional, a energia do estado fundamental pode ser encontrada via minimização da equação (3.14), ou seja

$$\frac{\delta(E[n] - \mu N)}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \{T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n] - \mu N\} = 0, \quad (3.16)$$

com $n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r})$ e μ sendo o potencial químico, estabelecendo o vínculo com o número $N = \sum_{\sigma} N_{\sigma}$ de partículas do sistema.

Sabemos que $T_s[n]$ indica a energia cinética *exata* de um sistema *não interagente*. Então, podemos escrever que

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.17)$$

remetendo-nos à equação de Schrödinger de partículas não interagentes sujeitas a um

potencial efetivo $v_{s,\sigma}[n](\mathbf{r})$. Assim, a contribuição de energia cinética será fornecida por

$$T_s[n] = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r \psi_{k\sigma}^*[n](\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_{k\sigma}[n](\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

$$= \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} \varepsilon_{k\sigma}[n] - \sum_{\sigma} \int v_s[n](\mathbf{r}') n_{\sigma}(\mathbf{r}') d^3r',$$

ou

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n]. \quad (3.19)$$

A energia do estado fundamental desse sistema não interagente pode ser obtida via minimização, análoga ao processo empregado na equação (3.16):

$$\frac{\delta(E_s[n] - \mu N)}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \{T_s[n] + V_s[n] - \mu N\} = 0. \quad (3.20)$$

Note, podemos impor que ambas as minimizações, equações (3.16) e (3.20), resultem na *mesma densidade* do estado fundamental. Para tanto, basta escrevermos que

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \{T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n]\} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \{T_s[n] + V_s[n]\}, \quad (3.21)$$

conduzindo-nos a

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \{V_s[n]\} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \{E_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n]\} \quad (3.22)$$

ou

$$v_s[n](\mathbf{r}) = v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) + v_{ext}[n](\mathbf{r}), \quad (3.23)$$

com

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \rightarrow \text{Potencial de Hartree}; \quad (3.24)$$

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \rightarrow \text{Potencial de troca e correlação}. \quad (3.25)$$

Ou seja, a partir da equação não interagente (3.17) somos capazes de obter a mesma densidade do estado fundamental que obteríamos caso estivéssemos resolvendo a equação de Schrödinger interagente de muitos corpos. Basta escolhermos o potencial efetivo $v_s[n](r)$ a ser dado por (3.23). Esse é um dos grandes passos que tornou prática, e ainda formalmente exata, a DFT. Resumindo, temos que

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.26)$$

$$v_s[n](\mathbf{r}) = v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) + v_{ext}[n](\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

e

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_k^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.28)$$

em que $f_{k\sigma}$ é o número de ocupação do orbital $k\sigma$.

Ao conjunto de equações (3.26)-(3.28) damos o nome de *equações de Kohn-Sham* (KS). $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$ e $\varepsilon_{k\sigma}$ rotulam os orbitais e autovalores KS, respectivamente. No sentido de se tratar de uma equação de partículas não interagentes sujeitas a um potencial efetivo, a equação (3.26) é análoga à equação de Hartree-Fock (2.11). Diferenças conceituais, no entanto, estão presentes. Enquanto que a primeira foi obtida via minimização em relação às densidades, a última foi construída via minimização orbital. Além disso, a equação de Kohn-Sham inclui a contribuição de correlação, inexistente na formulação Hartree-Fock.

Por se tratar de uma equação não linear, a exemplo do que ocorre na aproximação Hartree-Fock, a equação de Kohn-Sham é resolvida de forma autoconsistente, conforme esquematizado na sequência.

Começamos com um chute inicial para a densidade. Em seguida calculamos o potencial efetivo via equação (3.27) e substituímos o resultado na equação de partículas independentes (3.26). Então, a partir dos orbitais $\psi_k(\mathbf{r})$ recalculamos a densidade, comparando-a

com o valor inicialmente escolhido. O cálculo prossegue sucessivamente até que atinjamos o critério de convergência estabelecido.

3.3 O funcional de troca e correlação (XC)

Diferentes classes de aproximações para o funcional XC se seguiram durante a história do desenvolvimento da DFT. Sem dúvida, a aproximação XC mais simples que podemos imaginar, proposta já em 1964 por Hohenberg e Kohn (1), é a chamada *aproximação da densidade local*, ou LDA. De uma forma geral, temos que

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int e_{xc}^{\text{hom}}[n]_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r, \quad (3.29)$$

com $e_{xc}^{\text{hom}}[n]$ indicando a energia de troca e correlação por volume de um sistema homogêneo com densidade n . Ou seja, utilizamos ponto-a-ponto a densidade de partículas de um sistema homogêneo como aproximação para a densidade de um sistema não homogêneo, em completa analogia com as equações (2.5) e (2.15) para a energia cinética de Thomas-Fermi e de troca proposta por Dirac. Apesar da simplicidade, a aproximação da densidade local fez história fornecendo bons resultados para muitos sistemas não homogêneos.

O segundo passo em direção ao aprimoramento dos funcionais de energia XC nos leva ao conceito de aproximação generalizada de gradientes, ou GGA,

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int e_{xc}^{\text{GGA}}[n, \nabla n]_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r, \quad (3.30)$$

que introduz o gradiente da densidade ∇n como ingrediente adicional à aproximação local.

Apesar do grande sucesso, ambas as abordagens, LDA e GGA, reconhecidamente falham ao descrever pelo menos dois importantes vínculos exatos: o correto decaimento assintótico $-1/r$ de $v_{xc}(\mathbf{r})$ em sistemas finitos e a descontinuidade do potencial de troca e correlação em torno de um número inteiro de partículas. O incorreto decaimento exponencial faz com que a LDA preveja elétrons mais fracamente ligados do que seria correto,

ou até não ligados. Tal delocalização, por exemplo, dá origem ao incorreto limite de cargas fracionárias em processos de dissociação molecular. Não há dúvidas de que moléculas dissociam em átomos isolados neutros, já que a maior afinidade eletrônica (Cl) é menor do que o menor potencial de ionização (Cs). Há, portanto, uma natural descontinuidade de carga, que deve ser prevista por um adequado funcional de troca e correlação.

Seguindo a proposta de Perdew (5), chegamos ao terceiro passo conceitual: a chamada meta-GGA, definida como

$$E_{xc}^{MGGA} = \int e_{xc}^{MGGA}[n, \nabla n, \nabla^2 n, \tau] d^3r, \quad (3.31)$$

em que incluímos os Laplacianos $\nabla^2 n$ da densidade, além da densidade orbital de energia cinética,

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_k |\nabla^2 \psi_k|^2. \quad (3.32)$$

A LDA é um funcional local enquanto que a GGA um funcional semilocal da densidade. A aproximação meta-GGA é um funcional semilocal da densidade e dos orbitais ψ_k resultantes do cálculo Kohn-Sham. O próximo passo no desenvolvimento de novos funcionais exige o desafio de adicionar um maior número de informações não locais. Por definição, podemos reescrever E_{xc} definido em (3.15) da seguinte maneira:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n], \quad (3.33)$$

com E_x sendo o termo de troca e E_c a energia de correlação. Assim, o quarto degrau da classificação conceitual proposta por Perdew inclui a densidade de energia de troca e_x , na idéia de hiper-GGA:

$$E_{xc}^{HGGA}[n] = \int e_{xc}^{HGGA}[n, \nabla n, \nabla^2 n, \tau, e_x] d^3r, \quad (3.34)$$

cujas propostas, a rigor, geralmente consiste em combinar a expressão analítica exata para a energia de troca (2.12) com uma aproximação apenas para a energia de correlação, esta também composta por uma fração de energia de troca exata. Nesse sentido, apesar da diferenciação em nomenclatura, os ditos funcionais híbridos (17), que incluem troca exata no funcional de correlação, podem ser considerados exemplos de hiper-GGAs. Além disso, caso na equação (3.33) fizermos $E_c[n] \equiv 0$ e $E_x[n]$ a ser dado pela expressão analítica

exata (2.12), estaremos diante do funcional de troca exata (EXX), que, apesar de utilizar funcionais idênticos para o termo de interação (desprezando por completo a correlação eletrônica), se diferencia de um cálculo Hartree-Fock pela maneira segundo a qual os orbitais e densidades são obtidos, via solução da equação Kohn-Sham.

3.4 Correções de auto-interação

Para um sistema contendo apenas um elétron sabemos que a interação eletrônica V_{ee} deve ser nula. Ou seja, não há interação de um elétron consigo próprio. No entanto, a vantagem e conveniência de se utilizar a densidade em vez das funções de onda faz com que essa propriedade seja uma das mais difíceis de serem satisfeitas por qualquer funcional da densidade, incluindo a LDA, GGA e até mesmo algumas das mais modernas hiper-GGAs. É o chamado erro de auto-interação (SIE), dando origem à necessidade de *correções de auto-interação* (SIC), um vínculo exato a ser satisfeito e que pode ser aplicado a cada um dos degraus conceituais apresentados na seção anterior.*

Antecedendo a origem da formal teoria do funcional da densidade, em 1934, ao analisar as equações da teoria de Thomas-Fermi, Fermi e Amaldi perceberam a falha do termo de interação clássica de Hartree (o único presente na proposta Thomas-Fermi) em desaparecer ao estarmos diante de um sistema de apenas um elétron, ou seja, para

$$\int n^{(1)}(\mathbf{r}) d^3r = 1 \quad (3.35)$$

teremos que

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \neq 0, \quad (3.36)$$

indicando a falha em satisfazer o vínculo da inexistência de auto-interação eletrônica.

*Ao fazermos uso da expressão analítica exata para a energia de troca (2.12) o erro de auto-interação do termo de Hartree é exatamente cancelado, como ocorre, por exemplo, nas abordagens EXX e HGGA. Conceitualmente distinto, o próprio método Hartree-Fock é livre do SIE. Restará, no entanto, corrigir a auto-interação intrínseca do funcional de correlação.

Assim, a idéia que levou ao modelo proposto por Fermi e Amaldi consistiu em identificarmos as seguintes propriedades: um elétron em um sistema de N elétrons não experimenta qualquer auto-repulsão, ele interage apenas com os demais $N - 1$ elétrons do sistema. Desprezando as contribuições de troca e correlação, veremos que a probabilidade de observarmos um destes $N - 1$ elétrons em um determinado ponto no espaço é aproximadamente proporcional à distribuição de densidade dos N elétrons, $n(\mathbf{r})$, conduzindo-nos à seguinte hipótese:

$$V_{ee}^{\text{FA}}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})[(1 - 1/N)n(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (3.37)$$

ou

$$V_{ee}^{\text{FA}}[n] = \left(1 - \frac{1}{N}\right) E_H[n], \quad (3.38)$$

sendo essa a correção de auto-interação segundo Fermi e Amaldi (FASIC) (37), garantindo que $V_{ee} = 0$ para $N = 1$.

Automaticamente, embora a teoria de Thomas-Fermi considerasse apenas o termo de Hartree, podemos estabelecer uma associação com a energia de troca e correlação:

$$E_{xc}^{\text{FA}}[n] = -\frac{1}{N} E_H[n], \quad (3.39)$$

visto que

$$V_{ee}^{\text{exato}}[n] = E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (3.40)$$

Claramente, (3.39) é uma aproximação bastante simplificada, sendo utilizada nos dias de hoje no máximo como forma de garantir o correto decaimento assintótico $-1/r$ do potencial XC (38,39). Além disso, por depender da grandeza integrada N no denominador, a aproximação de Fermi-Amaldi não é consistente em tamanho. Para dois sistemas, A e B , no limite de separação infinita, deveríamos ter que

$$V_{ee}[n_A + n_B] = V_{ee}[n_A] + V_{ee}[n_B]. \quad (3.41)$$

Porém, temos

$$\begin{aligned}
 V_{ee}^{\text{FA}}[n_A + n_B] &= \left(1 - \frac{1}{N_A + N_B}\right) E_H[n_A + n_B] \\
 &= \left(1 - \frac{1}{N_A + N_B}\right) (E_H[n_A] + E_H[n_B]) \\
 &\neq \left(1 - \frac{1}{N_A}\right) E_H[n_A] + \left(1 - \frac{1}{N_B}\right) E_H[n_B],
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

indicando um problema conceitual do modelo. Apesar da importância histórica, a correção de Fermi-Amaldi não será considerada com mais detalhes no decorrer do trabalho.

Um dos primeiros passos na busca de uma formulação mais precisa do problema de auto-interação foi dado em 1981 por Perdew e Zunger (15), ao fazer uso de um vínculo exato pertinente aos funcionais da densidade. Partindo da *definição* dos termos de troca e correlação, temos:

$$E_x[n] = \langle \psi_n^{\text{min}} | \hat{V}_{ee} | \psi_n^{\text{min}} \rangle - E_H[n] \tag{3.43}$$

e

$$E_c[n] = \langle \Psi_n^{\text{min}} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{\text{min}} \rangle - \langle \psi_n^{\text{min}} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_n^{\text{min}} \rangle, \tag{3.44}$$

com ψ_n^{min} e Ψ_n^{min} indicando orbitais Kohn-Sham e funções de onda de muitos corpos, que dão origem à densidade $n(\mathbf{r})$ e minimizam $\langle \hat{T} + V_{\text{ext}} \rangle$ e $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} + V_{\text{ext}} \rangle$, respectivamente. Diante de um elétron, $\hat{V}_{ee} \equiv 0$, conduzindo-nos a

$$E_x[n^{(1)}] = -E_H[n^{(1)}] \tag{3.45}$$

e

$$E_c[n^{(1)}] = 0, \tag{3.46}$$

uma vez que

$$\langle \Psi_{n^{(1)}}^{\text{min}} | \hat{T} | \Psi_{n^{(1)}}^{\text{min}} \rangle = \langle \psi_{n^{(1)}}^{\text{min}} | \hat{T} | \psi_{n^{(1)}}^{\text{min}} \rangle, \tag{3.47}$$

com $n^{(1)}(\mathbf{r})$ indicando a densidade eletrônica de um sistema de um elétron, obtida a partir da equação (3.28) e escrita como

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = n_{k\sigma}(\mathbf{r}) = |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2. \tag{3.48}$$

Portanto, um hipotético funcional XC exato ($E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]$) deve satisfazer a seguinte igualdade:

$$E_H[n_{k\sigma}] + E_{xc}[n_{k\sigma}] = 0. \quad (3.49)$$

No entanto, para a maioria dos funcionais aproximados os vínculos (3.45) e (3.46) ou (3.49) não são satisfeitos. Baseados nesse fato, Perdew e Zunger propuseram em 1981 a mais conhecida e aplicada correção de auto-interação (15), escrita como:

$$E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = E_{xc}^{\text{aprox}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \sum_{\sigma} \sum_k^{N_{\sigma}} (E_H[n_{k\sigma}] + E_{xc}^{\text{aprox}}[n_{k\sigma}, 0]), \quad (3.50)$$

que pode ser aplicada diretamente a qualquer funcional de energia aproximado (LDA, GGA, etc.). O funcional PZSIC subtrai orbital por orbital a contribuição de auto-interação referente à densidade orbital $n_{k\sigma}(\mathbf{r})$, garantindo que os vínculos (3.45) e (3.46) sejam satisfeitos para uma distribuição de densidade de um elétron. O número 0 em $E_{xc}^{\text{aprox}}[n_{k\sigma}, 0]$ indica que a correção é feita separadamente para cada canal de spin.

De uma forma geral, a correção PZSIC tem sido aplicada com sucesso na remoção do erro de auto-interação (17), descrevendo estados espacialmente localizados ao reduzir o erro de delocalização, além de reproduzir o correto decaimento assintótico $-1/r$ do potencial XC. Também, ao depender explicitamente dos orbitais KS $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$, PZSIC é capaz de prever a descontinuidade do potencial de troca e correlação ao cruzarmos um número inteiro de elétrons, cuja discussão em detalhes será exposta no contexto dependente do tempo a ser apresentado no capítulo 7.

Especificamente, na comunidade de estado sólido, PZSIC tem sido utilizada com sucesso na descrição de sistemas que podem ser caracterizados como fortemente correlacionados, em que funcionais semi-locais quase sempre falham. Esse aspecto importante está relacionado com a habilidade da correção PZSIC em localizar orbitais, como demonstrado, por exemplo, em cálculos de estrutura de banda de metais de transição (40). Resultados menos favoráveis, no entanto, são obtidos para moléculas. Para átomos, LDA+PZSIC fornece resultados mais realistas do que os previstos pelo funcional não corrigido LDA, porém, para um conjunto de moléculas pequenas, os comprimentos de ligação obtidos a partir da LDA+PZSIC são menos precisos do que os obtidos pela LDA, como foi mostrado na referência (41). Quando PZSIC é aplicada a outros funcionais além da LDA,

como por exemplo a típicas GGAs, a concordância com dados experimentais pode ser melhorada em alguns casos (42), mas em média é pior em comparação com o funcional não corrigido (43). Por esses motivos, se por um lado PZSIC incorpora aspectos que são muito desejáveis em um funcional, por outro não se trata de uma panacéia.

Em 2001 U. Lundin e O. Eriksson propuseram um novo modelo de correção de auto-interação (16). A idéia consiste em subtrair a auto-interação na própria densidade, obtendo a seguinte expressão para o potencial efetivo

$$v_{s,k\sigma}^{\text{LESIC}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H[n - n_{k\sigma}](\mathbf{r}) + v_{xc}^{\text{aprox}}[n_\sigma - n_{k\sigma}, n_{\bar{\sigma}}](\mathbf{r}) \quad (3.51)$$

$$= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) - v_H[n_{k\sigma}](\mathbf{r}) + v_{xc}^{\text{aprox}}[n_\sigma - n_{k\sigma}, n_{\bar{\sigma}}](\mathbf{r}) \quad (3.52)$$

$$=: v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc,k\sigma}^{\text{LESIC}}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](\mathbf{r}), \quad (3.53)$$

ou seja, o potencial XC efetivo agindo sobre um dado orbital depende apenas dos demais. Por construção, LESIC é explicitamente livre de auto-interação: diante de um sistema monoelétrônico, $n(\mathbf{r}) = n_{k\sigma}(\mathbf{r})$, fazendo com que $V_H + V_{xc}$ seja nulo.

Apesar de livre de auto-interação, a equação (3.53) não fornece nenhuma indicação sobre sua origem, ou seja, o funcional de energia total. Uma possibilidade, sugerida por Lundin e Eriksson, é a seguinte equação

$$E_{xc}^{\text{LESIC}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = - \sum_k^{\text{occ}} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} E_H[n_{k\sigma}] + \sum_k^{\text{occ}} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\mathbf{r}^3 n_{k\sigma}(\mathbf{r}) e_{xc}^{\text{aprox}}[n_\sigma - n_{k\sigma}, n_{\bar{\sigma}}], \quad (3.54)$$

que, no entanto, não resulta em (3.53) mediante o procedimento de minimização usual. É interessante mencionar que é possível obtermos exatamente a equação (3.54) via equação (3.50), da proposta PZSIC. Devemos, para tanto, proceder as seguintes substituições:

$$e_{xc}^{\text{aprox}}[n_k] \longrightarrow e_{xc}^{\text{aprox}}[n] - e_{xc}^{\text{aprox}}[n - n_k]; \quad (3.55)$$

$$v_s^{\text{aprox}}[n_k](\mathbf{r}) \longrightarrow v_s^{\text{aprox}}[n](\mathbf{r}) - v_s^{\text{aprox}}[n - n_k](\mathbf{r}). \quad (3.56)$$

Em se tratando de funcionais XC lineares na densidade, portanto, ambas as propostas PZSIC e LESIC recaem no mesmo resultado. Para o potencial de Hartree, a substituição $v_H[n - n_{k\sigma}] \rightarrow v_H[n] - v_H[n_{k\sigma}]$ é uma identidade.

Tradicionalmente, o erro de auto-interação é formulado como um problema de um elétron, apenas. A partir de então, funcionais como o PZSIC e LESIC (que não são as únicas correções disponíveis (44, 45, 46, 47)) foram propostos, garantindo a ausência de auto-repulsão em sistemas monoeletrônicos. No entanto, tais funcionais “1-SIE”, embora capazes de aprimorar a descrição da física de sistemas de muitos corpos, ainda exibem muitas dificuldades associadas ao erro de auto-interação. Essa é uma discussão importante e que muito recentemente passou a entrar em cena (20, 21, 22, 23, 24, 25), revelando a necessidade de estendermos o conceito de auto-interação além do limite monoeletrônico, em direção ao problema do erro de auto-interação de muitos elétrons (N-SIE).

O primeiro passo para o entendimento da questão consiste estabelecer uma distinção entre os erros 1-SIE e N-SIE. Enquanto que a caracterização de sistemas monoeletrônicos é facilmente obtida via equações (3.45) e (3.46), sistemas de muitos elétrons são mais difíceis de se analisar. Basicamente, precisamos entender que

Um funcional N-SIE livre de auto-interação é também um funcional 1-SIE; a recíproca, no entanto, não é necessariamente verdadeira.

A quantidade N-SIE é difícil de ser definida a partir da densidade eletrônica, porém, podemos caracterizá-la em termos de uma função de onda (20). O ponto inicial consiste na definição do funcional de troca e correlação via *conexão adiabática*,

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda^{\min} | V_{ee} | \Psi_\lambda^{\min} \rangle d\lambda - E_H[n], \quad (3.57)$$

em que $\Psi_\lambda^{\min}$ é a função de onda de muitos elétrons que minimiza o funcional $\langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$, com

$$H_\lambda = T + \lambda V_{ee} + V_{\text{ext}}, \quad (3.58)$$

e sujeita ao vínculo de produzir a densidade inicial n . Além disso, o índice $\lambda \in [0, 1]$ é responsável por conectar o sistema não interagente ao interagente. Claramente, um funcional de densidade exato assim definido não possui qualquer N-SIE.

Podemos ainda definir uma condição menos restrigente, a N-representabilidade de $E_{xc}[n]$. Se existe uma família contínua de funções de onda Ψ_λ capaz de produzir uma densidade n , então $E_{xc}[n]$ é N-representável se

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - E_H[n]. \quad (3.59)$$

Note que em (3.59) Ψ_λ pode ser qualquer função de onda aproximada sem haver necessidade de minimizar $\langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$. Um exemplo são os orbitais Hartree-Fock, provenientes de um determinante de Slater. Assim,

$$\Psi_\lambda = \Psi_{\det}^{\min}, \quad (3.60)$$

com $\Psi_{\det}^{\min}$ sendo a função de onda que produz a densidade n e minimiza

$$\langle \Psi_{\det}^{\min} | H_0 | \Psi_{\det}^{\min} \rangle, \quad (3.61)$$

fornecendo o funcional EXX.

Portanto, um funcional da densidade N-representável é sempre construído a partir de uma família de funções de onda de muitos elétrons, sendo livre de N-SIE. É claro, um funcional livre de N-SIE não é necessariamente preciso; porém deve possuir uma menor quantidade de problemas associados ao erro de auto-interação.

Nas referências (20, 21) os autores se comprometem a analisar os sintomas de N-SIE. Para tanto, entre outros procedimentos, examinam a performance de funcionais de densidade diante de sistemas com cargas fracionárias. Claro, não podemos ter carga fracionária em sistemas físicos reais, porém, eles existem como limite de dissociação de sistemas com um número inteiro de elétrons. Como resultado das investigações, foi elaborada uma classificação de funcionais da densidade de acordo com os níveis de SIE associados, entre os quais distinguimos três classes básicas: (i) funcionais que possuem 1-SIE e N-SIE; (ii) funcionais livres de 1-SIE; (iii) funcionais livres de N-SIE. Um dos desafios da DFT consiste em atingir a classificação livre de N-SIE, em que atualmente temos apenas o funcional EXX, que ignora a correlação. Além disso, nas referências (48, 49) foi sugerido que a correção PZSIC devesse ser escalonada em sistemas de muitos elétrons, contudo, o sucesso prático desses esquemas não é claro (21, 22). No capítulo 5 voltaremos ao problema do

erro de auto-interação de muitos elétrons, investigando a questão de cargas fracionárias para o modelo de Hubbard unidimensional.

3.5 O método do potencial efetivo otimizado (OEP) e suas simplificações

Como percebe-se, além da densidade, funcionais mais modernos tais como a meta, hiper-GGAs e híbridos, assim como as correções de auto-interação PZSIC e LESIC, podem também fazer uso explícito dos orbitais KS, via densidade de energia cinética, de troca ou densidades orbitais, por exemplo. Como, via teorema de HK, os orbitais por si só também são funcionais da densidade, é comum classificar tais abordagens como *funcionais implícitos* ou *orbitais* da densidade (17). Assim, no cálculo variacional que leva ao potencial efetivo da equação de Kohn-Sham teremos que

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (3.62)$$

Ou seja, estamos diante de algo mais complexo do que a equação (3.25). Não conhecemos, explicitamente, a dependência do funcional de energia XC com a densidade $n_{\sigma}(\mathbf{r})$. Por sua vez, uma minimização direta com relação aos orbitais $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$ dará origem a um potencial XC não local, dependente dos orbitais sobre os quais age, deixando a idéia de um potencial local (multiplicativo) KS efetivo. O procedimento formalmente correto de tratar esse tipo de situação é o chamado OEP (Optimized Effective Potential) ou OPM (Optimized Potential Method) (17,18,19), e gera um potencial multiplicativo local comum a todos os

orbitais KS. Em síntese, temos que

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (3.63)$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_k^{N_{\alpha}} \int \left[\frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] d^3 r' + c.c.$$

que, após manipulação matemática descrita no apêndice A, pode ser reescrito como

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2n_{\sigma}(\mathbf{r})} \sum_k^{N_{\sigma}} \left\{ |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \right. \quad (3.64)$$

$$\left. - \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \hat{t}_s \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \hat{t}_s \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \right\} + c.c.$$

expondo a equação completa OEP, com

$$\Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) = - \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{k\sigma} | u_{xc,k\sigma}[n] - v_{xc,\sigma}[n] | \psi_{m\sigma} \rangle}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}} \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}), \quad (3.65)$$

$$u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') = \frac{1}{\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}')} \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}')} \quad (3.66)$$

e

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (3.67)$$

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3 r', \quad (3.68)$$

ou seja, as médias de $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}')$ e $u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}')$ sobre o k -ésimo orbital.

Estamos, portanto, diante de uma equação integral para $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})$, devendo ser resolvida de forma autoconsistente com as equações KS (3.26)-(3.28). Tal procedimento traz consigo um considerável custo computacional, principalmente em se tratando de sistemas não altamente simétricos. Nesse sentido, uma das primeiras aproximações para equação OEP foi proposta por Krieger, Li e Iafrate (50), em que os dois últimos termos da equação (3.64) são desprezados, conduzindo-nos à expressão KLI:

$$v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^{N_{\sigma}} \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_{\sigma}(\mathbf{r})} \left\{ u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{xc,k\sigma}^{KLI}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n] \right\} + c.c. \quad (3.69)$$

Apesar de ainda não linear, com $v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r})$ aparecendo em ambos os lados da equação (3.69), a aproximação KLI acarreta uma simplificação computacional considerável,

retendo, contudo, os importantes vínculos do decaimento assintótico $-1/r$ (desde que previsto pelo termo $u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r})$) e descontinuidade do potencial ao cruzarmos um número inteiro de partículas. Convém lembrar que há ainda uma segunda maneira de se obter a aproximação KLI (3.69), conforme descrito no apêndice A.

Indo além, é possível ainda desprezar a diferença das médias sobre orbitais $\bar{v}_{xc,k\sigma}[n]$ e $\bar{u}_{xc,k\sigma}[n]$, o que equivale a supor que em média $v_{xc,\sigma}$ e $u_{xc,k\sigma}$ são idênticos, conduzindo-nos à conhecida aproximação de Slater (17, 51):

$$v_{xc,\sigma}^{Slater}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + c.c. \quad (3.70)$$

Como vemos, nas aproximações KLI e Slater partimos da equação OEP completa (3.64) e então desprezamos termos aditivos ou diferenças entre eles. No entanto, há ainda uma forma de simplificar a equação OEP em sua primeira linha de dedução, ou seja, na equação (3.63), *admitindo* uma forma funcional para a dependência dos orbitais $\psi_{k\alpha}(\mathbf{r})$ com a densidade total $n_\alpha(\mathbf{r})$:

$$\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r})} \frac{\sum_m |\psi_{m\alpha}(\mathbf{r})|^2}{N_\alpha} = \frac{1}{\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r})} \frac{n_\alpha(\mathbf{r})}{N_\alpha}, \quad (3.71)$$

de forma que

$$\begin{aligned} \frac{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} &\equiv \delta_{\alpha,\sigma} \frac{1}{\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r})} \frac{1}{N_\alpha} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\ &+ \frac{n_\alpha(\mathbf{r}')}{N_\alpha} \sum_\zeta \sum_m \int \frac{\delta}{\delta\psi_{m\zeta}^*(\mathbf{r}'')} \left\{ \frac{1}{\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}')} \right\} \frac{\delta\psi_{m\zeta}^*(\mathbf{r}'')}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} d^3r'' \\ &+ \frac{n_\alpha(\mathbf{r}')}{\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}') \delta n_\sigma(\mathbf{r})} \left\{ \frac{1}{N_\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (3.72)$$

e assim

$$\frac{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \equiv \left[\delta_{\alpha,\sigma} \frac{1}{\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r})} \frac{1}{N_\alpha} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \delta_{\alpha,\sigma} \frac{n_\alpha(\mathbf{r}')}{\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}') N_\alpha^2} \right] \left[1 + \frac{n_\alpha(\mathbf{r}')}{N_\alpha [\psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}')]^2} \right]^{-1}. \quad (3.73)$$

Substituindo o resultado (3.73) na equação (3.63), obtemos:

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{[\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})]^2}{n_\sigma(\mathbf{r}) + N_\sigma[\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})]^2} u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r})$$

$$- \sum_k^{N_\sigma} \int \frac{n_\sigma(\mathbf{r}')}{N_\sigma} \frac{[\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}')]^2}{n_\sigma(\mathbf{r}') + N_\sigma[\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}')]^2} u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') d^3r' + c.c. \quad (3.74)$$

Considerando que $n_\sigma(\mathbf{r})$ pode ser desprezado diante de $N_\sigma[\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})]^2$, assim como mantendo apenas os termos lineares em $1/N_\sigma$, obtemos a aproximação de *média global* (GAM) (51):

$$v_{xc,\sigma}^{GAM}[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2N_\sigma} \sum_k^{N_\sigma} u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + c.c. \quad (3.75)$$

Os procedimentos OEP, KLI, Slater e GAM são completamente gerais, podendo ser aplicados a *qualquer* funcional da densidade. Em nenhum momento admitimos uma forma específica para $E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]$. Por tradição histórica, no entanto, há ainda uma certa confusão na literatura, sendo comum associar OEP/KLI exclusivamente ao funcional de troca exata. Além disso, em todos os casos até aqui discutidos o cálculo da derivada funcional $u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r})$ em relação aos orbitais se faz necessário. No entanto, para funcionais mais modernos e sofisticados como as hiper-GGAs, inclusive o cálculo deste termo pode apresentar relativa complexidade. Por essa razão, além das abordagens que *simplificam* o OEP, é interessante discutirmos alternativas que *evitam-no* por completo.

3.6 Autoconsistência escalonada

A primeira e mais simples das alternativas que evitam o procedimento OEP diz respeito ao emprego de cálculos do tipo *pós-autoconsistentes*. De acordo com essa filosofia, utilizamos inicialmente um funcional cuja implementação autoconsistente possa ser facilmente implementada. Extraímos, então, as respectivas densidades, orbitais e autovalores Kohn-Sham. Na sequência, utilizamos essas densidades no cálculo das energias correspondentes

ao funcional mais complexo. É claro, uma limitação surge do fato de apenas extraírmos novas energias, sem acesso aos orbitais e densidades do funcional mais complexo.

Seguindo, uma segunda alternativa diz respeito a substituírmos a proposta (3.71) no próprio funcional orbital $E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]$. No caso específico das correções de auto-interação de Perdew-Zunger e Lundin-Eriksson,[†] por exemplo, tal procedimento nos conduz à idéia de *average density* (AD) (52), evitando a utilização da equação OEP, já que o funcional passa a ser escrito explicitamente em termos das densidades totais $n_\sigma(\mathbf{r})$. Ilustrando, a idéia de densidade média aplicada ao funcional PZSIC nos conduz a:

$$E_{xc}^{PZSIC-AD}[n] = E_{xc}^{aprox}[n_\uparrow, n_\downarrow] - \sum_\sigma \sum_{k=1}^{N_\sigma} \left\{ E_H \left[\frac{n_\sigma}{N_\sigma} \right] + E_{xc}^{aprox} \left[\frac{n_\sigma}{N_\sigma}, 0 \right] \right\}, \quad (3.76)$$

cujo potencial de troca e correlação pode ser facilmente obtido via equação (3.25).

Uma outra abordagem, muito mais simples que o OEP e mais sofisticada que cálculos pós foi recentemente proposta. Um procedimento capaz de fornecer além de melhores aproximações para as energias, também o acesso a densidades e orbitais mais precisos. Trata-se da *autoconsistência escalonada* (SSC), idéia que foi inicialmente proposta em 2005 por Cafiero e Gonzales (53), reconhecendo que um funcional de densidade simples poderia ser utilizado como aproximação para a implementação de um funcional mais sofisticado. O passo inicial consiste em identificar a seguinte igualdade:

$$E_{xc}^B[n] = \frac{E_{xc}^B[n]}{E_{xc}^A[n]} E_{xc}^A[n] = F[n] E_{xc}^A[n], \quad (3.77)$$

com $E_{xc}^A[n]$ e $E_{xc}^B[n]$ indicando funcionais de troca e correlação quaisquer, A e B . Agora, tomando a derivada funcional de (3.77) temos

$$\frac{\delta E_{xc}^B[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} = v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta F[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} E_{xc}^A[n] + F[n] \frac{\delta E_{xc}^A[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (3.78)$$

Neste ponto, Cafiero e Gonzales (53) argumentam que na densidade autoconsistente, n^* , $E_{xc}^B[n^*] = E_{xc}^A[n^*]$, de forma que $F[n^*] \rightarrow 1$. Assim, o primeiro termo da equação pode ser ignorado, levando ao seguinte resultado

$$V_{xc}^B[n](\mathbf{r}) \approx v_{xc,\sigma}^{SSC}[n](\mathbf{r}) = F[n] v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r}). \quad (3.79)$$

[†]cujos funcionais dependem do módulo quadrado dos orbitais, $|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2$. A extensão para o funcional de troca exata, por exemplo, não é automática.

Ou seja, admitindo que B caracterize um funcional complexo, o potencial de troca e correlação $v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r})$ pode ser diretamente obtido a partir de um outro potencial, $v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})$. Basta utilizar um fator de escala $F[n]$ capaz de unir ambas as abordagens. Como não houve nenhuma especificação inicial, $v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})$ pode se referir a qualquer potencial proveniente de um funcional explícito da densidade, de fácil obtenção. Esse é o grande mérito da idéia SSC, permitir a aproximação de funcionais complexos a partir de abordagens consideravelmente mais simplificadas.

Na sequência, Cafiero e Gonzales efetuam testes de sua proposta diante de alguns poucos funcionais e sistemas, identificando uma boa concordância numérica entre os resultados aproximados obtidos a partir de (3.79) e autoconsistentes via direta aplicação de $v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r})$. No entanto, alguns problemas de dedução podem ser identificados: um argumento chave na dedução de (3.79) perde total rigor e garantia de aplicabilidade. Não há motivo pelo qual na densidade autoconsistente, n^* , o funcional simples e o complexo devam tender ao mesmo valor, ou seja, é inconsistente a razão que fez com que $F[n^*] \rightarrow 1$, eliminando o primeiro termo de (3.79). Além disso, seja qual for o valor de $F[n]$ na autoconsistência, o mesmo deve ser utilizado somente após o processo de derivação funcional, e não antecipadamente, como procedido na referência (53). Assim, tendo em vista tais problemas, propusemos uma abordagem alternativa, iniciando com a mesma identidade da proposta original

$$E_{xc}^B[n] = \frac{E_{xc}^B[n]}{E_{xc}^A[n]} E_{xc}^A[n] = F[n] E_{xc}^A[n]. \quad (3.80)$$

Procedendo a derivação funcional, obtemos

$$\begin{aligned} v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) &= \frac{1}{E_{xc}^A[n]^2} \left\{ \frac{\delta E_{xc}^B[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} E_{xc}^A[n] - E_{xc}^B[n] \frac{\delta E_{xc}^A[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \right\} E_{xc}^A[n] + F[n] \frac{\delta E_{xc}^A[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \\ &= \frac{v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) E_{xc}^A[n] - E_{xc}^B[n] v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})}{E_{xc}^A[n]} + F[n] v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.81)$$

Agora, desprezando o primeiro termo, chegamos a

$$v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) \approx v_{xc,\sigma}^{GSSC}[n](\mathbf{r}) = F[n] v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r}), \quad (3.82)$$

com GSSC indicando o que definimos como *escalamento global*, visto que o fator $F[n]$ independe da posição sobre a qual atua. De início, $v_{xc,\sigma}^{GSSC}[n](\mathbf{r})$ aparenta ser uma boa

aproximação para $v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r})$ apenas se realmente pudermos desprezar o primeiro termo da equação (3.81) em comparação com o segundo. Um critério, portanto, deve ser satisfeito:

$$C_1(\mathbf{r}) = \frac{|v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r})E_{xc}^A[n] - E_{xc}^B[n]v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})|}{|E_{xc}^B[n]v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})|} \ll 1. \quad (3.83)$$

O interessante é que, embora seja um critério suficiente, (3.83) não é necessário. Foi possível identificarmos casos em que o primeiro termo da equação (3.81) é comparável ao segundo. Ou seja, o sucesso da autoconsistência escalonada deve possuir outra explicação, baseada em alguma espécie de cancelamento de erros.

Uma das fontes de erro se deve ao fato da equação (3.83) ser pontual, que deve, em princípio, ser válida para cada valor de $\mathbf{r}$. No cálculo de grandezas integradas, como a energia, a violação de (3.83) em algum ponto do espaço pode ser compensada em outro ponto qualquer. Assim, é conveniente definirmos um critério adicional, capaz de reproduzir um eventual cancelamento diante da natureza integral dos cálculos efetuados:

$$C_2 = \frac{\int d^3r v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r})E_{xc}^A[n] - E_{xc}^B[n]v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})}{\int d^3r E_{xc}^B[n]v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})} \ll 1. \quad (3.84)$$

Como veremos, em determinadas aplicações obtivemos excelentes energias totais mesmo nos casos em que ambos os critérios, C_1 e C_2 , são violados. Na verdade, uma segunda fonte de cancelamento de erros se faz presente, expressa a partir da equação para a energia total na DFT:

$$E_0^{DFT}[n] = \sum_k \varepsilon_k - E_H[n] - \sum_{\sigma} \int d^3r n_{\sigma}(\mathbf{r})v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (3.85)$$

$$= E_{KS}[n] - E_H[n] - V_{xc}[n] + E_{xc}[n],$$

em que, idealmente, $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})$ é obtido via derivação de $E_{xc}[n]$. A autoconsistência escalonada é aplicada a situações em $E_{xc}[n]$ é conhecida, sendo complicado, no entanto, a obtenção do potencial $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})$ correspondente. É o caso dos funcionais orbitais, por exemplo. Assim, substituímos $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})$ em (3.85) por $v_{xc,\sigma}^{SSC}[n](\mathbf{r})$, de modo a energia

total ser dada por

$$\begin{aligned}
 E_0^{DFT-SSC}[n] &= \sum_k \varepsilon_k - E_H[n] - \sum_\sigma \int d^3r n_\sigma^{SSC}(\mathbf{r}) v_{xc,\sigma}^{SSC}[n](\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \\
 &= E_{KS}[n^{SSC}] - E_H[n^{SSC}] - V_{xc}^{SSC}[n^{SSC}] + E_{xc}[n^{SSC}].
 \end{aligned} \tag{3.86}$$

Note que calculamos todos os termos a partir das densidades provenientes de um cálculo cujo potencial efetivo é escalonado. Mantemos, no entanto, a forma funcional de $E_H[n]$ e $E_{xc}[n]$, conhecida de antemão. O que ocorre é que ao verificarmos as diferenças

$$\Delta E_0 = E_0^{DFT}[n] - E_0^{DFT-SSC}[n] = \Delta E_{KS}[n] - \Delta E_H[n] - \Delta V_{xc}[n] + \Delta E_{xc}[n], \tag{3.87}$$

um forte cancelamento de erros passa a se fazer presente. Diferenças de mesma magnitude se cancelam ao apresentarem sinais opostos. Esse é o principal fator de sucesso da técnica de escalonamento, evidenciando motivo que de fato possibilitou desprezarmos o termo $\delta F[n]/\delta n_\sigma(\mathbf{r})$ em (3.78). Detalhes numéricos serão fornecidos nos resultados a serem apresentados na seção 4.4.

Indo além, um fator de escalonamento global $F[n]$ pode ser incompleto na tarefa de descrever ponto-a-ponto as diferenças de v_{xc}^A e v_{xc}^B , sendo interessante introduzirmos um fator de escalonamento local, $f[n]$, definido como

$$f[n](\mathbf{r}) = \frac{e^B[n](\mathbf{r})}{e^A[n](\mathbf{r})}. \tag{3.88}$$

Assim, a exemplo da equação (3.79), podemos escrever que

$$v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) \approx v_{xc,\sigma}^{LSSC}[n](\mathbf{r}) = f[n](\mathbf{r}) v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r}), \tag{3.89}$$

com LSSC se referindo ao *escalonamento local*. Não é possível a introdução de um critério do tipo (3.83), visto que C_1 para um fator local $f[n](\mathbf{r})$ não pode ser formalmente deduzido da mesma forma que fizemos para $F[n]$. De qualquer forma, o mérito de $f[n](\mathbf{r})$ focaliza-se no fato de propor uma extensão do conceito de escalonamento, tendo em vista um tratamento mais adequado das variações locais nos funcionais utilizados.

As observações (3.80-3.89) constam de um trabalho publicado no *Journal of Chemical Physics* (54), em que propomos a verificação dos processos de escalonamento na aplicação a

sistemas atômicos, cadeias de Hubbard e heteroestruturas semicondutoras. Em particular, nossos cálculos foram direcionados ao modelo de Hubbard unidimensional, conforme será descrito na seção 4.4.

Introduzimos o procedimento OEP, formalmente o único correto na implementação de funcionais orbitais, três aproximações que simplificam-no, KLI, Slater e GAM, assim como três abordagens que o evitam, AD, GSSC e LSSC, aqui expostos na ordem de complexidade teórica. Um segundo ordenamento, no entanto, pode ser feito ao atentarmos para o vínculo da consistência em tamanho, visto que GAM, AD, e GSSC dependem de grandezas integradas, fazendo com que percam a propriedade da independência de sistemas sob separação infinita. Esse é um ponto relevante e que se manifestará nitidamente nos resultados apresentados no capítulo 5.

Antes de encerrarmos o capítulo de introdução à teoria do funcional da densidade, é conveniente descrevermos uma interessante retrospectiva histórica, elaborada por Grabo, Gross e demais autores (18). Segundo ela, de acordo com o nível de aproximações utilizado, a DFT pode ser classificada em três gerações distintas:

1. Na primeira geração da DFT, funcionais *explícitos* da densidade são utilizados para aproximar ambos, $T_s[n]$ e $E_{xc}[n]$. A aproximação mais simples desse tipo é a de Thomas-Fermi, em que $E_{xc}[n]$ é completamente desprezado e $T_s[n]$ aproximado por

$$T_s^{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3r, \quad (3.90)$$

produzindo, como já vimos,

$$\begin{aligned} E^{TF}[n] = & \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \\ & + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (3.91)$$

como a expressão aproximada para o funcional de energia total.

2. A segunda geração da DFT emprega o funcional exato (3.18) na descrição da energia cinética não interagente, aproximando o funcional para a energia de troca e

correlação:

$$E^{KS} = T_s^{exact}[\{\psi_{m\tau}\}] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}^{approx}[n]. \quad (3.92)$$

Tal expressão para a energia total nos leva diretamente às equações de Kohn-Sham, revelando a forma mais usual da DFT moderna.

3. Finalmente, na terceira geração da DFT, além da expressão exata para T_s , empregamos a expressão exata para a energia de troca, fornecida pela equação (2.12).

$$E^{KS} = T_s^{exact}[\{\psi_{m\tau}\}] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x^{exact}[\{\psi_{m\tau}\}] + E_c^{approx}[n]. \quad (3.93)$$

Ou seja, apenas o termo de correlação $E_c[n]$ necessita de aproximação. Como discutimos anteriormente, a utilização do funcional de troca exato nos leva aos funcionais *implícitos*, considerados ainda um importante desafio, principalmente do ponto de vista da implementação computacional.

Vale destacar que no espírito do que foi considerado a primeira geração, há uma importante área atual de pesquisa em DFT conhecida como *orbital free* DFT (OFDFT), segundo a qual abrimos mão da expressão exata (em termos de orbitais) para a energia cinética T_s e a aproximamos também como um funcional explícito da densidade. A aproximação Thomas-Fermi é o exemplo mais antigo dessa classe de aproximações, porém diversas abordagens mais sofisticadas são discutidas nas referências (55, 56, 57, 58). Na posse de tais aproximações, a energia pode ser minimizada diretamente, sem a introdução de um sistema auxiliar de partículas não interagentes, sem a necessidade de resolver a equação de Kohn-Sham e, portanto, sem ter que iterar os cálculos até a convergência, possibilitando a aplicação a sistemas maiores e mais complexos do que os usuais tratados via formulação KS, aos custos de resultados muito menos precisos.

4 Modelo de Hubbard unidimensional

Introduzido na década de 60 por J. Hubbard (6,7,8,9,10,11,12), o modelo de Hubbard se tornou um dos mais importantes da física teórica. Originalmente, o modelo foi proposto como uma simplificação para a descrição de elétrons fortemente correlacionados em bandas estreitas de energia, usualmente tratando orbitais d ou f , constituindo uma espécie de modelo mínimo, que leva em conta tanto a movimentação de elétrons como a interação repulsiva entre eles.

Acredita-se que o modelo de Hubbard seja capaz de descrever fenômenos importantes como a transição metal-isolante, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, ferromagnetismo e outras propriedades eletrônicas de sólidos com bandas estreitas de energia (13,14). Além disso, tem-se argumentado que o modelo incorpora as bases para a descrição de sistemas que apresentam supercondutividade a altas temperaturas (13), como por exemplo as famílias Bi-Ca-Sr-Cu-O, Tl-Ca-Ba-Cu-O e Hg-Ca-Ba-Cu-O. Também, mais recentemente, com o advento das redes ópticas, o modelo de Hubbard passou a ser realizável em laboratório, constituindo um simulador quântico, em que as propriedades quânticas da matéria podem ser observadas em um ambiente modelo perfeitamente controlável (13).

Nas próximas seções apresentaremos uma introdução ao modelo de Hubbard, especificamente em se tratando de sua formulação unidimensional. Trataremos de sua definição, aspectos gerais, possibilidades de solução exata e conexões com a teoria do funcional da densidade. Por fim, exploraremos a necessidade das correções de auto-interação, via análise dos funcionais de troca e correlação disponíveis.

4.1 Definição

Uma das idéias básicas do modelo de Hubbard consiste na discretização espacial, levando em conta a natureza atomista dos sólidos. A justificativa encontra-se no fato de que a densidade eletrônica em uma banda d é concentrada próxima dos átomos de um sólido, e esparsa entre eles, fazendo com que possamos falar de um elétron estando em um átomo em particular.

Considerando uma coleção de sítios $x, y, \dots$, temos que, fisicamente falando, cada sítio da rede corresponde a um sítio atômico do cristal. No modelo de Hubbard padrão, simplificamos a situação assumindo que cada átomo possui apenas um orbital eletrônico não degenerado (além da degenerescência do spin). Certamente, átomos reais podem ter mais que um orbital, assim como sólidos reais mais que uma banda. A filosofia por trás do modelo de Hubbard encontra-se no fato dos elétrons localizados em outros estados não assumirem um papel importante na física de baixas energias, podendo assim, ser desprezados. Além disso, o modelo de Hubbard descreve a movimentação de elétrons entre os sítios por meio da sobreposição das funções de onda dos orbitais atômicos, interagindo entre si via interações Coulombianas repulsivas blindadas de curto alcance (no mesmo sítio).

Inicialmente proposto em três dimensões, uma das versões mais estudadas e aplicadas do modelo de Hubbard diz respeito ao caso unidimensional, em que os graus de liberdade em duas das direções espaciais podem ser congelados, ou seja, mantidos fixos sob a escala de energia envolvida. Exemplos de aplicações modernas do formalismo unidimensional e que têm despertado grande interesse experimental e teórico são os nanotubos de carbono (59, 60, 61) e fios quânticos (62, 63). Trata-se de um caso típico de confinamento bidimensional, com energias de excitação $\hbar\omega \ll E_{n+1} - E_n$, em que E_n rotula a energia de um estado quântico n inversamente proporcional ao comprimento do potencial confinante.

A função de onda eletrônica do sistema pode então ser aproximada como:

$$\Psi(x, y, z) \approx A\psi_k(z) \equiv \Psi^{eff}(z), \quad (4.1)$$

com A englobando os graus de liberdade congelados das direções x e y .

Em linguagem de segunda quantização, o hamiltoniano de Hubbard em uma dimensão é escrito como:

$$\hat{H} = -t \sum_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c. + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + \sum_{i,\sigma} V_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (4.2)$$

em que $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ descrevem, respectivamente, a criação e a destruição de uma partícula com spin $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ no sítio i . O primeiro termo do hamiltoniano representa a energia cinética, através do *hopping* entre os sítios e do parâmetro t . O segundo termo corresponde à repulsão Coulombiana local U entre os elétrons. Já o último termo caracteriza possíveis inhomogeneidades com potencial V_i presentes no sistema. Exemplos são sítios não equivalentes, impurezas e bordas. Uma configuração eletrônica permitida para o modelo, no caso unidimensional, é apresentada na figura 4.1.

Figura 4.1 – Representação de uma configuração permitida para o modelo de Hubbard considerando um orbital por sítio. Cada sítio da rede pode estar vazio, unicamente ocupado por um elétron com spin *up* ou *down*, ou duplamente ocupado por elétrons com spins opostos.

No caso unidimensional e uniforme o modelo de Hubbard é exatamente solúvel em termos do *ansatz de Bethe*, dando origem à conhecida solução de Lieb e Wu (64). A próxima seção será dedicada ao estudo deste tópico.

4.2 Solução de Lieb e Wu

Proposta em 1968 (64), na solução de Lieb e Wu a energia do estado fundamental é descrita pelas seguintes equações integrais acopladas, das densidades de spin $\sigma(\Lambda)$ e de carga $\rho(k)$:

$$2\pi\rho(k) = 1 + \cos k \int_{-B}^B \frac{8U\sigma(\Lambda)d\Lambda}{U^2 + 16(\sin k - \Lambda)^2} \quad (4.3)$$

$$\int_{-Q}^Q \frac{8U\rho(k)dk}{U^2 + 16(\Lambda - \sin k)^2} = 2\pi\sigma(\Lambda) + \int_{-B}^B \frac{4U\sigma(\Lambda')d\Lambda'}{U^2 + 4(\Lambda - \Lambda')^2}, \quad (4.4)$$

sendo Q e B determinados pelos vínculos

$$\int_{-Q}^Q \rho(k)dk = \frac{N}{L}, \quad (4.5)$$

$$\int_{-B}^B \sigma(\Lambda)d\Lambda = \frac{N_{\uparrow}}{L}, \quad (4.6)$$

com N sendo o número total de elétrons, $N_{\uparrow}$ o número de elétrons com spin *up* e L o tamanho da rede.

A energia do estado fundamental é escrita como:

$$E = -2L \int_{-Q}^Q \rho(k) \cos k dk, \quad (4.7)$$

estabelecendo que (64): (a) As equações (4.3) a (4.6) têm solução única que é positiva para todos os valores permitidos de B e Q . (b) A razão $N_{\uparrow}/L$ é uma função que cresce em B , atingindo um máximo de $1/2$ em $B = \infty$, representando o caso antiferromagnético, $S_z = 0$. (c) N/L é uma função crescente em Q , alcançando um máximo de 1 (banda semi-preenchida) em $Q = \pi$.

Assim, para $B = \infty$ e $Q = \pi$, as equações (4.3) – (4.6) podem ser resolvidas de forma acoplada, fornecendo, inicialmente, as densidades $\rho(k)$ e $\sigma(\Lambda)$:

$$\sigma(\Lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \operatorname{sech} \left(\frac{\omega U}{4} \right) \cos(\omega \Lambda) J_0(\omega) d\omega, \quad (4.8)$$

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \cos(k) \int_0^\infty \frac{\cos[\omega \sin(k)] J_0(\omega)}{1 + e^{\omega U/2}} d\omega. \quad (4.9)$$

Em seguida, torna-se possível a obtenção da energia total do sistema, no estado fundamental, com banda semi-preenchida e U qualquer:

$$\frac{E(n=1, U)}{L t} = -4 \int_0^\infty \frac{J_0(\omega) J_1(\omega)}{\omega(1 + e^{\omega U/2})} d\omega, \quad (4.10)$$

onde $J_0(\omega)$ e $J_1(\omega)$ são as funções de Bessel de ordem 0 e 1, respectivamente. A grandeza $n = N/L$ representa a densidade média de partículas. Além disso, duas outras situações particulares possuem solução exata:

• $U \rightarrow \infty$

$$\rho(k) = \frac{1}{\pi} \quad \Rightarrow \quad \frac{E(n, U \rightarrow \infty)}{L t} = -\frac{2}{\pi} \sin(\pi n) \quad (4.11)$$

• $U \rightarrow 0$

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \frac{E(n, U = 0)}{L t} = -\frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right), \quad (4.12)$$

Estamos diante de um resultado analítico para as energias do estado fundamental em três casos particulares: quaisquer densidades e valores limitados de U (0 e ∞) (eqs. (4.12) e (4.11)) e qualquer valor de U sob densidade fixa ($n = 1$) (equação (4.10)). Tais resultados analíticos, no entanto, são limitados em se tratando de aplicações de real interesse físico, onde quaisquer combinações de densidades e interações podem se fazer presentes. Além disso, a existência de impurezas e inomogeneidades quebra a uniformidade pressuposta em todo o cálculo desenvolvido por Lieb e Wu. Contudo, é possível utilizar o sistema uniforme como uma importante ferramenta na construção de um formalismo dedicado a sistemas mais realistas. Tal possibilidade será explorada na sequência, ao tratarmos da aplicação da teoria do funcional da densidade ao modelo de Hubbard unidimensional.

4.3 DFT aplicada ao modelo de Hubbard unidimensional

O trabalho pioneiro no tratamento do modelo de Hubbard por meio da teoria do funcional da densidade foi publicado no ano de 1986 por Gunnarsson e Schönhammer (65). Todavia, o funcional “LDA” por eles proposto não constitui uma LDA propriamente dita, uma vez que não se baseia na solução exata de um sistema homogêneo de referência. Outra tentativa de construir uma de fato LDA foi exposta no trabalho (66). No entanto, tal formulação não foi largamente aplicada, provavelmente por ser incapaz de fornecer uma expressão explícita para o funcional de troca e correlação.

Nosso grupo de pesquisa, no ano de 2003 (67), propôs uma formulação da DFT para o modelo de Hubbard baseando-se na construção de uma LDA para o funcional de troca e correlação via solução exata de Lieb e Wu. A aplicação da DFT para o modelo de Hubbard é feita ao considerarmos os mesmos passos descritos no capítulo 3, dedicado à introdução da DFT *ab initio*. Primeiro, precisamos identificar a validade do teorema de Hohenberg-Kohn, ou seja, mostrar que os observáveis constituam sendo funcionais da densidade. A prova mais usual, por contradição, pode também ser utilizada para o modelo de Hubbard. A única diferença emerge do fato de estarmos lidando com uma situação espacialmente discretizada, em que todas as integrais presentes nos cálculos *ab initio* devem ser substituídas por correspondentes somatórios. A essência do teorema de Hohenberg-Kohn permanece inalterada: a função de onda, o potencial externo e, portanto, qualquer observável físico, são funcionais da densidade.

O cálculo da densidade e da energia cinética não interagente, em analogia ao que também foi descrito no capítulo 3, é feito via solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham. Aqui, tendo em vista a modelagem de Hubbard, algumas especificidades se farão presentes. A essência do procedimento, porém, é mantida. A energia do sistema,

via equação (4.2), é fornecida por

$$\begin{aligned}
E &= -t \sum_{\lambda} \sum_{i\sigma} \langle \Psi_{\lambda} | c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + H.c. | \Psi_{\lambda} \rangle + U \sum_{\lambda} \sum_i \langle \Psi_{\lambda} | c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} | \Psi_{\lambda} \rangle \\
&+ \sum_{\lambda} \sum_{i\sigma} \langle \Psi_{\lambda} | V_i c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} | \Psi_{\lambda} \rangle \\
&= T + U \sum_i \langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle + \sum_{i\sigma} V_i n_{i\sigma},
\end{aligned} \tag{4.13}$$

com V_i indicando um potencial externo e $n_{i\sigma}$ a densidade de partículas com spin σ no i -ésimo sítio.

Como já vimos, o procedimento usual da DFT consiste em aproximarmos a energia cinética interagente T a partir da energia cinética exata não interagente T_s , além da aproximação para o termo de interação. É claro, tudo isso às custas de introduzirmos a energia de troca e correlação. Assim, a equação anterior pode ser reescrita como

$$E = T_s + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i\sigma} V_i n_{i\sigma} + E_{xc}[n]. \tag{4.14}$$

Portanto, para um sistema não interagente sujeito a um potencial efetivo $V_{eff,i}$, teremos que

$$E_s = T_s + \sum_{i\sigma} V_{eff,i} n_{i\sigma}. \tag{4.15}$$

Podemos impor que ambos os resultados conduzam às mesmas densidades do estado fundamental. Basta escrever que

$$\frac{\delta}{\delta n_i} \left[T_s + \sum_{i\sigma} V_{eff,i} n_{i\sigma} \right] = \frac{\delta}{\delta n_i} \left[T_s + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i\sigma} V_i n_{i\sigma} + E_{xc}[n] \right]. \tag{4.16}$$

Assim,

$$\frac{\delta}{\delta n_i} \left[\sum_{i\sigma} V_{eff,i} n_{i\sigma} \right] = \frac{\delta}{\delta n_i} \left[U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i\sigma} V_i n_{i\sigma} + E_{xc}[n] \right] \tag{4.17}$$

Na ausência de qualquer magnetização, teremos finalmente que

$$V_{eff,i} = \frac{U n_i}{2} + V_i + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n_i}. \tag{4.18}$$

Agora, voltando à equação (4.2) para $U = 0$, o hamiltoniano de Hubbard sob o conceito Kohn-Sham é escrito como

$$\hat{H}_{KS} = -t \sum_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c. + \sum_i V_{eff,i} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (4.19)$$

com

$$V_{eff,i} = V_i^H[n_i] + V_i^{xc}[n_i] + V_i[n_i], \quad (4.20)$$

representando as contribuições dos potenciais de Hartree, troca e correlação e externo, respectivamente. Ou seja, da mesma forma que no caso *ab initio*, a partir de uma equação de partículas não interagentes somos capazes de acessar as mesmas energias e densidades do estado fundamental que obteríamos caso resolvessemos a equação exata diante de interações. Basta escolhermos adequadamente o potencial efetivo sob o qual as partículas não interagentes estarão submetidas.

Evidentemente, tudo isso é verdade desde que conheçamos exatamente cada contribuição de (4.20), o que não é o caso. Mais uma vez, aproximações são necessárias para o termo de troca e correlação. Na realidade, o uso da expressão “*troca e correlação*”, especificamente em se tratando do modelo de Hubbard, não passa de um abuso de linguagem. Na verdade, por construção, o modelo não admite energia de troca (visto que no máximo dois elétrons de spins opostos ocupam cada sítio), sendo necessário apenas aproximarmos o termo de correlação. Esse é o tema das duas próximas subseções, começando, por razões históricas, com a chamada pseudo-LDA, uma aproximação local incorreta, não construída a partir de uma abordagem exata.

4.3.1 Pseudo LDA

Conforme discutimos na seção 2.2, apesar de se tratar de um funcional orbital, a energia de troca pode ser exatamente determinada em termos explícitos da densidade,

bastando considerar a situação de um gás de elétrons homogêneo. Assim, teremos

$$e_x^{homo}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (4.21)$$

É claro, a equação (4.21) é exata apenas para sistemas uniformes tridimensionais. Essa foi a base para deduzí-la na seção 2.2. No entanto, especificamente em relação ao modelo de Hubbard unidimensional, uma abordagem muito similar foi utilizada na construção de uma aproximação para a energia de troca. É a chamada pseudo-LDA, proposta em 1986 por Gunnarsson e Schönhammer (65):

$$E_{xc}^{LDA}[n] = -UC \sum_{i=1}^L n^{4/3} \Big|_{n \rightarrow n_i}, \quad (4.22)$$

com U indicando a interação local elétron-elétron, L o número de sítios do sistema e n_i a densidade do i -ésimo sítio. Além disso, C representa um pré-fator empírico, a ser devidamente ajustado. A partir daí, os autores propuseram a análise um série de propriedades, dentre elas o *gap* de energia e a verificação dos pesos das contribuições energéticas de cada espécie: cinética, Hartree e troca. Tendo como base um sistema finito de nove sítios, resultados positivos foram verificados.

Dois anos mais tarde, no entanto, Sham e Schlüter (68) identificaram que quaisquer conclusões advindas de uma abordagem como a (4.22) poderiam estar comprometidas. A razão é que (4.22) aproxima localmente a energia de **correlação** de um sistema **unidimensional** via energia de **troca** de um sistema **tridimensional**. Tal procedimento, por sua vez, fere o princípio básico de qualquer aproximação LDA: basear-se na solução exata do limite homogêneo do sistema sob estudo. Certamente, a expressão (4.21) está longe de fornecer a solução exata para um sistema unidimensional homogêneo, estando a rigor incorreto chamar a aproximação (4.22) de LDA.

Correções de auto-interação chegaram a inclusive serem propostas em 1987 (69). Basicamente, a abordagem propôs a utilização do formalismo de Perdew e Zunger na extração do erro de auto-interação inerente à energia de troca expressa em (4.22). Apesar de resultados promissores, a idéia perde aplicabilidade, tendo em vista a incorreta construção do funcional de energia muito antes da aplicação de qualquer correção. Isso justifica a razão pela qual hoje nos referimos a essa abordagem como pseudo-LDA.

Na próxima seção descreveremos um tratamento alternativo, agora sim baseado na solução exata do sistema unidimensional uniforme. Proposta no ano de 2003 em nosso grupo de pesquisa (67), as soluções de Lieb e Wu são explicitamente utilizadas, garantindo a correta construção da aproximação local.

4.3.2 Bethe-Ansatz LDA

Relembrando as soluções exatas de Lieb e Wu do sistema uniforme e infinito, temos que:

$$\begin{aligned}\frac{E(n, U=0)}{Lt} &= -\frac{4}{\pi} \text{sen} \left(\frac{n\pi}{2} \right) ; \\ \frac{E(n, U \rightarrow \infty)}{Lt} &= -\frac{2}{\pi} \text{sen}(n\pi) ;\end{aligned}\tag{4.23}$$

$$\frac{E(n=1, U)}{Lt} = -4 \int_0^\infty \frac{J_0(\omega) J_1(\omega)}{\omega (1 + e^{U\omega/2})} d\omega.$$

Tomando como base esses três limites exatos, Lima et al (67) propuseram uma parametrização para a energia total E , cuja validade se estende de forma aproximada para todos os valores de n e U . Tal equação parametrizada é escrita como:

$$\frac{E^{\text{BA-LSOC}}(n, U)}{Lt} = -\frac{2\beta(U)}{\pi} \text{sen} \left[\frac{\pi n}{\beta(U)} \right].\tag{4.24}$$

O parâmetro β é determinado por:

$$\beta \text{sen} \left(\frac{\pi}{\beta} \right) = 2\pi \int_0^\infty \frac{J_0(\omega) J_1(\omega)}{\omega (1 + e^{U\omega/2})} d\omega,\tag{4.25}$$

verificando que nos casos extremos de $n=1$, $U=0$ e $U=\infty$, os três limites exatos são recuperados.

Uma vez conhecida a energia total $E(n, U)$ do sistema homogêneo e infinito, podemos extrair a energia de troca e correlação subtraindo as contribuições conhecidas de energia cinética não interagente e Hartree:

$$E_{xc}^{\text{BA-LSOC}}(n, U) = E^{\text{BA-LSOC}}(n, U) - E^{\text{BA-LSOC}}(n, U = 0) - E_H(n, U). \quad (4.26)$$

Sabendo que,

$$\frac{E_H(n, U)}{L} = \frac{U}{4}n^2, \quad (4.27)$$

é possível escrever a energia de troca e correlação por sítio de um sistema uniforme:

$$\frac{E_{xc}^{\text{BA-LSOC}}(n, U)}{L} = -\frac{2t\beta(U)}{\pi} \text{sen} \left[\frac{n\pi}{\beta(U)} \right] + \frac{4t}{\pi} \text{sen} \left(\frac{\pi}{2}n \right) - \frac{U}{4}n^2. \quad (4.28)$$

A aproximação LDA para um sistema não homogêneo pode então ser construída. Conforme já discutido, o processo consiste em aproximar a energia E_{xc} em cada sítio pela correspondente energia do sistema infinito e uniforme, permitindo-nos obter a seguinte equação para a energia de troca e correlação total:

$$E_{xc}^{\text{BA-LDA/LSOC}}[n_i, U] = \sum_i \frac{E_{xc}^{\text{BA-LSOC}}(n_i, U)}{L}, \quad (4.29)$$

válida, entretanto, apenas para $0 \leq n_i \leq 1$.

Para considerarmos a situação em que $1 < n_i \leq 2$ é necessário que façamos uma transformação partícula-buraco ($c_{i\sigma} \rightarrow (-1)^i c_{i\sigma}^\dagger$) no Hamiltoniano de Hubbard original, levando à seguinte transformação nas densidades: $n_i \rightarrow (2 - n_i)$. A equação anterior para a energia de troca e correlação é, portanto, transformada em:

$$E_{xc}^{\text{BA-LSOC}}[n_i, U] = \sum_i \frac{2t\beta(U)}{\pi} \text{sen} \left[\frac{\pi(2 - n_i)}{\beta(U)} \right] + \frac{4t}{\pi} \text{sen} \left[\frac{\pi}{2}(2 - n_i) \right] - \frac{U}{4}(2 - n_i)^2. \quad (4.30)$$

Finalmente, para que tal aproximação seja de fato empregada no Hamiltoniano Kohn-

Sham (4.19) inicial, devemos fazer a minimização, conduzindo-nos a:

$$V_i^{xc}[n_i, U] = \begin{cases} -2t \cos\left(\frac{\pi n_i}{\beta(U)}\right) + 2t \cos\left(\frac{\pi n_i}{2}\right) - \frac{U n_i}{2} & 0 \leq n_i < 1 \\ 0 & n_i = 1 \\ 2t \cos\left[\frac{\pi(2-n_i)}{\beta(U)}\right] - 2t \cos\left[\frac{\pi(2-n_i)}{2}\right] + \frac{U(n_i-2)}{2} & 1 < n_i \leq 2 \end{cases} \quad (4.31)$$

Uma vez obtido o potencial de troca e correlação, basta voltarmos na equação (4.20) e em seguida substituir o resultado no Hamiltoniano Kohn-Sham (4.19). A partir daí, resolvendo o problema de forma autoconsistente, obtemos os orbitais e energias monoelétrônicas, completando o ciclo.

Posteriormente, um método alternativo à equação parametrizada foi também desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Em vez de propor uma parametrização da energia em função dos limites conhecidos, Vivaldo L. Campo Jr. (70) desenvolveu uma abordagem numérica para a E_{xc}^{BA} , resolvendo as equações de Lieb e Wu para diversos valores de U , montando em cada caso, uma malha fina de densidades com as respectivas energias e potenciais de troca e correlação. Assim, em cada sítio, a energia de troca e correção é localmente aproximada por:

$$\frac{E_{xc}^{BA-LDA/FN}(n_i, U)}{L} = \frac{E^{BA}(n_i, U)}{L} + \frac{4t}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{2} n_i\right) - \frac{U}{4} n_i^2. \quad (4.32)$$

para $0 \leq n_i \leq 1$, e

$$\frac{E_{xc}^{BA-LDA/FN}(n_i, U)}{L} = \frac{E^{BA}(2 - n_i, U)}{L} + \frac{4t}{\pi} \sin\left[\frac{\pi}{2}(2 - n_i)\right] - \frac{U}{4}(2 - n_i)^2. \quad (4.33)$$

para $1 \leq n_i \leq 2$. Aqui, $E^{BA}(n_i, U)$ indica a energia exata do sistema infinito e uniforme com densidade n_i , obtida numericamente via procedimento mencionado. Para uma dada densidade intermediária n não presente na malha, procede-se uma interpolação numérica, fornecendo as energias e potenciais desejados em cada caso específico. Todas as correções de auto-interação a serem implementadas nesse trabalho terão como base esse tipo de abordagem, usualmente conhecida como BA-LDA/FN (Fully Numerical).

4.4 Autoconsistência escalonada aplicada ao modelo de Hubbard

Na seção 3.6 a idéia da autoconsistência escalonada (SSC) foi introduzida como forma de evitar o procedimento OEP na implementação de funcionais da densidade mais complexos, como os orbitais. A fim de testá-la no modelo de Hubbard, decidimos propor a predição das energias de um cálculo autoconsistente BA-LDA/FN via um cálculo Hartree simples. Assim, a equação (3.79) não pode ser diretamente aplicada, visto que em um cálculo Hartree o termo de troca e correlação é nulo. Não obstante, é possível utilizarmos a energia de interação total, de modo que

$$v_{int}^{H+LDA,GSSC}(i) = \frac{E_{int}^{H+LDA}[n]}{E_{int}^H[n]} v^H(i) \quad (4.34)$$

e

$$v_{int}^{H+LDA,LSSC}(i) = \frac{e_{int}^{H+LDA}[n](i)}{e_{int}^H[n](i)} v^H(i). \quad (4.35)$$

nas versões Global e Local, respectivamente. Ou seja, aproximamos o potencial de interação total (Hartree + LDA) $v_{int}^{H+LDA}(i)$ a partir do potencial de interação exclusivamente Hartree $v_{int}^H(i)$. Os resultados obtidos com as equações (4.34) e (4.35) podem então ser comparados com um cálculo Hartree+LDA autoconsistente, em que

$$v_{int}(i) = v^H(i) + v^{LDA}(i). \quad (4.36)$$

Essa comparação representa um teste bastante significativo ao conceito de escalonamento, visto que o funcional origem (Hartree) é muito diferente do funcional alvo (Hartree+LDA). Além disso, o potencial efetivo $v_s(i)$ é obtido ao adicionarmos o potencial externo $v_{ext}(i)$ ao termo $v_{int}(i)$. Em nossos testes, no entanto, escolhemos cadeias abertas em que $v_{ext}(i) = 0$, fazendo com que sejam ainda mais rígidos: nenhuma influência externa será capaz de mascarar os efeitos de v_{xc}^{LDA} .

Na tabela 4.1 apresentamos os resultados para várias aproximações, incluindo as puramente autoconsistentes, escalonadas e do tipo *pós*, aqui referenciadas como *pós-Hartree*.

Tabela 4.1 – Energia exata por sítio (estado fundamental), de forma autoconsistente via LDA, Hartree, simulação da energia LDA via escalonamento global (F) e local (f) do potencial base de Hartree, além da implementação pós-Hartree (P). Todas as energias foram multiplicadas por $-10/t$. Primeiro conjunto de três linhas: $L = 10$ sítios com $N = 2$ elétrons. Segundo conjunto de três linhas: $L = 10$ sítios com $N = 8$ elétrons. Terceiro conjunto de três linhas: $L = 100$ sítios com $N = 96$ elétrons. Em todos os cálculos consideramos condições de contorno abertas com $v_{ext} = 0$.

N	U	exact	Hartree	F	f	P	LDA
2	2	3,69905	3,58412	3,68371	3,68457	3,68456	3,68472
	4	3,65957	3,35102	3,62921	3,63175	3,63014	3,63239
	6	3,64244	3,12796	3,60332	3,60710	3,60117	3,60815
8	2	8,87176	8,24130	8,81004	8,81062	8,81064	8,81067
	4	7,30440	5,02351	7,13510	7,13573	7,13529	7,13574
	6	6,37228	1,81375	6,11910	6,11850	6,11520	6,11918
96	2	-	8,02648	8,71172	8,71174	8,71174	8,71174
	4	-	3,41821	6,19811	6,19806	6,19791	6,19962
	6	-	-1,18994	4,74410	4,74411	4,74369	4,75018

Para $L = 10$ sítios resultados exatos são fornecidos. Para $L = 100$ sítios energias exatas são inviáveis, porém, todas as abordagens DFT podem ainda ser facilmente aplicadas. Na tabela 4.2 apresentamos os autovalores Kohn-Sham mais altamente ocupados.

Em suma, podemos concluir que: (a) Para as energias do estado fundamental a LDA desvia tipicamente de 1% dos valores exatos, enquanto que em um cálculo Hartree o desvio é da ordem de 10%. (b) Considerando os dados autoconsistentes da LDA como o alvo a ser atingido,* vemos que as energias localmente escalonadas são as mais próximas, seguidas, nessa ordem, pelos dados pós-Hartree, globalmente escalonados e pelos originais de Hartree. (c) Para os autovalores a ordem é alterada: o escalonamento global se sobressai ao escalonamento local.

Na tabela 4.3 analisamos a satisfação do critério de validade C_2 definido na equação

*deve ficar claro que a inclusão dos dados exatos é meramente ilustrativa, visto que os valores a serem atingidos a partir do potencial Hartree são os do funcional LDA.

Tabela 4.2 – Autovalores Kohn-Sham mais altamente ocupados obtidos via cálculos autoconsistentes LDA, Hartree, simulação LDA via escalonamento global (F) e local (f) do potencial base de Hartree. Os sistemas são os mesmos considerados na tabela 4.1.

N	U	Hartree	F	f	LDA
2	2	-1,67177	-1,76773	-1,76999	-1,74131
	4	-1,44839	-1,71514	-1,72036	-1,66731
	6	-1,23452	-1,69022	-1,69737	-1,63056
8	2	-0,02259	-0,16428	-0,16486	-0,09917
	4	0,77959	0,25307	0,25211	0,39835
	6	1,58054	0,50636	0,50562	0,68490
96	2	0,80452	0,66180	0,66175	0,74151
	4	1,76435	1,18533	1,18531	1,25131
	6	2,72424	1,48818	1,48819	1,47135

(3.84), além de verificar a contribuição de cada termo na expressão da energia do estado fundamental para o erro total encontrado. Os valores de C_2 indicam que a parte desprezada no escalonamento global é em geral menor que a parte mantida. No entanto, em alguns casos desfavoráveis, como baixa densidade e fortes interações, pode se tomar um valor considerável. Ainda, vemos que o erro total na energia é muito menor que o erro em cada contribuição individual. Assim, os escalonamentos local e global se beneficiam de uma sistemática compensação de erros, presente inclusive quando os critérios de validade C_1 ou C_2 são violados. Em comparação com o procedimento global, percebe-se que a autoconsistência localmente escalonada se beneficia ainda mais deste aspecto.

Portanto, (a) no caso das grandezas integradas, como a energia, o desempenho do procedimento SSC mostra-se superior ao dos cálculos do tipo pós, indo de fato em direção ao funcional *alvo*. (b) Em se tratando dos orbitais e autovalores Kohn-Sham, a SSC também foi capaz de fornecer um avanço, embora, é claro, as diferenças tenham sido bastante reduzidas. (c) Especificamente em relação às abordagens GSSC e LSSC, particularmente para o modelo de Hubbard, vemos que a última apresenta um desempenho superior no

Tabela 4.3 – Critério de validade e análise de erro para o sistema das tabelas 4.1 e 4.2. C_2 é definido na equação (3.84), as outras colunas esboçam, para cada termo da expressão da energia total (3.85), a diferença entre os resultados puramente autoconsistentes e obtidos via GSSC. O erro na energia total é dado por $\Delta E_0 = \Delta E_{KS} - \Delta V_{int} + \Delta E_{int}$, e sempre significamente menor que cada um dos erros individuais. Primeiro conjunto de nove linhas: escalonamento global. Segundo conjunto de nove linhas: escalonamento local. Note que não definimos um critério de validade para o escalonamento local.

N	U	C_2	ΔE_{KS}	ΔV_{int}	ΔE_{int}	ΔE_0
2	2	0,162	0,05285	0,04794	-0,00592	-0,00101
	4	0,247	0,09565	0,08495	-0,01388	-0,00318
	6	0,290	0,11933	0,10522	-0,01894	-0,00483
8	2	0,098	0,52085	0,51601	-0,00547	-0,00063
	4	0,135	1,16243	1,15674	-0,00633	-0,00064
	6	0,135	1,42893	1,42831	-0,00070	-0,00008
96	2	0,098	7,6541	7,6531	-0,0012	-0,0002
	4	0,065	6,4775	6,4813	-0,0113	-0,0151
	6	0,018	-0,7711	-0,7835	-0,0731	-0,0608
2	2	-	0,05737	0,05526	-0,00227	-0,00016
	4	-	0,10610	0,10078	-0,00596	-0,00064
	6	-	0,13363	0,12627	-0,00841	-0,00105
8	2	-	0,52543	0,52400	-0,00148	-0,00005
	4	-	1,17013	1,17090	0,00075	-0,00002
	6	-	1,43479	1,44124	0,00577	-0,00068
96	2	-	7,6551	7,6548	-0,0003	0,0000
	4	-	6,4768	6,4811	-0,0114	-0,0156
	6	-	-0,7709	-0,7834	-0,0731	-0,0607

cálculo das energias totais, já a primeira, pode se sobressair ao considerarmos os autovaleiros e orbitais Kohn-Sham. (d) De qualquer forma, tendo em vista as demais aplicações expostas na referência (54), as análises quanto à utilidade de cada aproximação deve ser feita caso a caso. (e) No que diz respeito às correções de auto-interação, a SSC é particularmente atraente, principalmente em se tratando de funcionais implícitos da densidade, como a PZSIC e LESIC, conforme descreveremos no próximo capítulo.

5 Correções de auto-interação para o modelo de Hubbard

O teste de funcionais da densidade em sistemas modelos bem controlados constitui uma das principais ferramentas para o desenvolvimento da DFT. Nesse sentido, o modelo de Hubbard unidimensional é um exemplo de laboratório teórico bastante atraente: *(i)* controlamos o número de elétrons e o tamanho do sistema; *(ii)* mais do que isso, controlamos continuamente a interação eletrônica local intra-sítios, abrindo a possibilidade de investigar efeitos tais como o do erro de auto-interação sob diferentes níveis de correlação e/ou densidades médias; *(iii)* uma base completa consiste de dois orbitais por sítio, de forma que podemos trabalhar sempre no limite máximo da escolha da base; *(iv)* a inclusão de efeitos de potenciais externos, como impurezas, é facilmente implementável; *(v)* numericamente, para sistemas pequenos ($L \sim 14$), o modelo de Hubbard pode ser exatamente resolvido em um computador de mesa comum, possibilitando a comparação direta entre as performances dos cálculos DFT e exatos; *(vi)* experimentalmente, como descrevemos no capítulo 4, o modelo de Hubbard unidimensional pode ser aplicado a uma série de problemas físicos reais e proeminentes.

O presente capítulo é dividido em duas partes principais: *(a)* investigação, teste e comparação dos funcionais PZSIC e LESIC aplicados à aproximação da densidade local para o modelo de Hubbard unidimensional (BALDA/FN). Por se tratarem de funcionais orbitais da densidade, aplicaremos o procedimento OEP na derivação do potencial de troca e correlação, aqui reformulado para o caso discreto das cadeias de Hubbard. *(b)* Conforme descrevemos na seção 3.5, o procedimento OEP pode ser simplificado ou até mesmo evitado. Ambas as situações nos leva a uma considerável simplificação do ponto de vista computacional. Assim sendo, a segunda parte do trabalho diz respeito à comparação entre implementações de funcionais orbitais da densidade, aqui exclusivamente aplicadas

ao funcional PZSIC. Em todas as situações, compararemos os resultados DFT com dados advindos da diagonalização exata do modelo de Hubbard.

5.1 Comparação de correções de auto-interação e assinatura de correlações fortes

No trabalho original da proposta LESIC (16) os autores sugerem que a abordagem de Lundin-Eriksson deve ser superior a de Perdew-Zunger por remover completamente o erro de auto-interação do potencial XC, que, de acordo com a referência (16), permanece na correção PZSIC. No entanto, foi observado (5) que a proposta LE não pode ser correta porque corrigiria inclusive um hipotético funcional exato, o que não ocorre no caso PZSIC, que satisfaz o vínculo (3.49).

De forma interessante, há indícios na literatura de que funcionais XC podem se beneficiar mais de LESIC do que PZSIC. Novak et al. (71) compararam a performance da LDA, LDA+PZSIC e LDA+LESIC no cálculo de parâmetros hiperfinos e encontraram que LESIC significativamente melhora a concordância com experimentos, em comparação com PZSIC. Há também (72) uma outra aplicação bem sucedida da correção LESIC na aplicação para parâmetros hiperfinos. Em um estudo separado, Friis et al. (73) compararam as distribuições de densidade previstas para o cristal Mg com dados experimentais de difração eletrônica, observando que LESIC produz melhores densidades de valência e caroço do que PZSIC.

Os dados disponíveis, contudo, são ainda limitados para afirmar que LESIC é definitivamente superior, na prática, que PZSIC. Em particular, sobretudo devido ao fato de que LESIC não pode ser correto diante de funcionais exatos. É portanto importante investigar sistematicamente a performance de ambas as abordagens. Na presente seção damos um dos primeiros passos nessa direção, fornecendo uma análise sistemática da performance

das abordagens PZSIC e LESIC para o modelo de Hubbard unidimensional.

Além disso, é sabido que o modelo de Hubbard sofre um cruzamento entre as situações fraca e fortemente interagentes, acompanhado do incremento da localização eletrônica em cada sítio (74,75). Entre outros aspectos, o cruzamento faz com que o perfil da densidade sofra uma mudança de frequência de oscilação (76,77), como efeito direto da tendência de ocupação simples (em vez de dupla) nos sítios. Nesse sentido, aqui também investigaremos o papel que as correções de auto-interação desempenham em cada lado desse cruzamento.

5.1.1 Procedimento OEP para o modelo de Hubbard

Em primeiro lugar, comecemos com a reformulação do procedimento OEP para o modelo de Hubbard unidimensional. Conforme já discutido, o potencial XC multiplicativo local (independente dos orbitais) correspondente a uma dada aproximação para $E_{xc}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}]$ é dado por

$$v_{xc,\sigma}^{approx}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) = \frac{\delta E_{xc}^{approx}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}]}{\delta n_\sigma(i)}, \quad (5.1)$$

em que o argumento espacial contínuo $\mathbf{r}$ da seção 3.5 foi substituído pelo rótulo de sítio discreto i . Para funcionais dependentes de orbitais $E_{xc}^{orb}[\{\varphi_{k\sigma}[n]\}]$, um potencial comum multiplicativo para todos os orbitais é gerado formalmente a partir do método OEP (17), cuja equação para o caso discreto das cadeias de Hubbard é escrita como

$$\begin{aligned} v_{xc,\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) = & \frac{1}{2n_\sigma(i)} \sum_k^{N_\sigma} \{ |\psi_{k\sigma}(i)|^2 [u_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) + \bar{v}_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}]] \\ & - \psi_{k\sigma}(i) \hat{t}_s \Psi_{k\sigma}^*(i) + \Psi_{k\sigma}^*(i) \hat{t}_s \psi_{k\sigma}(i) \} + c.c. \end{aligned} \quad (5.2)$$

com

$$\Psi_{k\sigma}^*(i) = - \sum_{m(m \neq k)}^L \frac{\psi_{m\sigma}^*(i)}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}} \sum_{j=1}^L \psi_{k\sigma}^*(j) [u_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](j) - v_{xc,\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](j)] \psi_{m\sigma}(j), \quad (5.3)$$

$$u_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) = \frac{1}{\psi_{k\sigma}^*(i)} \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(i)} \quad (5.4)$$

e as quantidades sob barras definidas como

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}] = \sum_{i=1}^L \psi_{k\sigma}^*(i) v_{xc,\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) \psi_{k\sigma}(i) \quad (5.5)$$

e

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}] = \sum_{i=1}^L \psi_{k\sigma}^*(i) u_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) \psi_{k\sigma}(i). \quad (5.6)$$

Na comparação com a equação OEP *ab initio* (3.64) da seção 3.5, vemos que a diferença básica diz respeito à substituição das integrais no volume por somas unidimensionais sobre os L sítios. Além disso, um aspecto muito bem-vindo do modelo de Hubbard, consiste na não necessidade de truncarmos a soma sobre orbitais na equação (5.3), visto que por construção o número máximo de autovetores m por sítio é igual ao número de sítios L do sistema.

Da mesma forma que mencionamos na seção 3.5, o procedimento OEP (5.2) para o modelo de Hubbard é completamente geral, podendo ser aplicado a qualquer funcional orbital da densidade. Especificamente, as equações precedentes podem ser aplicadas diretamente ao funcional PZSIC:

$$E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = E_{xc}^{\text{aprox}}[n_\uparrow, n_\downarrow] - \sum_{\sigma} \sum_k^{N_\sigma} (E_H[n_{k\sigma}] + E_{xc}^{\text{aprox}}[n_{k\sigma}, 0]). \quad (5.7)$$

A partir de então, aplicamos a equação (5.2) a fim de gerar o potencial KS correspondente.

No caso do funcional LESIC, contudo, uma ambiguidade adicional se faz presente, visto que a expressão para potencial XC

$$v_{xc,k\sigma}^{\text{LESIC}}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) = -v_H[n_{k\sigma}](i) + v_{xc}^{\text{aprox}}[n_\sigma - n_{k\sigma}, n_{\bar{\sigma}}](i) \quad (5.8)$$

não é proveniente da derivação funcional da expressão de energia

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{LESIC}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = & - \sum_k^{occ} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} E_H[n_{k\sigma}] \\ & + \sum_k^{occ} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^L n_{k\sigma}(i) e_{xc}^{\text{aprox}}[n_\sigma - n_{k\sigma}, n_{\bar{\sigma}}](i), \end{aligned} \quad (5.9)$$

seja em relação à densidade total $n_\sigma(i)$ ou orbital $n_{k\sigma}(i)$. Em vez disso, a energia e potencial LE são construções distintas, separadas. A rigor, isso faz com que o potencial de troca e correlação LESIC deixe de seguir os fundamentos da DFT, cuja uma das idéias centrais consiste na obtenção de potenciais efetivos, multiplicativos e locais, minimizados a partir de um funcional de energia.

Consequentemente, existem (pelo menos) duas possibilidades para se construir um potencial KS multiplicativo local para a abordagem LESIC. Uma consiste em aplicar o procedimento OEP para o funcional de energia LE (5.9), em completa analogia com o que é feito para o funcional de energia PZSIC (5.7). Isso requer diferenciar o funcional de energia LE em relação às densidades parciais a fim de gerar o potencial dependente dos orbitais $u_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i)$. Nos referiremos a essa abordagem como LESIC(E), para enfatizar que faz uso da proposta LE para a energia, derivando o potencial XC a partir dela.

Alternativamente, podemos formalmente introduzir um segundo, hipotético, funcional de energia LE, digamos $E_{xc}^{LESIC-h}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}]$, tal que sua derivada funcional com relação às densidades parciais resulte no potencial (5.8). Na prática, esse funcional de energia hipotético não precisa ser conhecido explicitamente, já que tudo que precisamos para resolver a equação KS é substituir o potencial dependente de orbitais na equação OEP a fim de gerar um potencial KS comum para todos os orbitais. Uma vez que os orbitais KS e densidades forem obtidos, seguiremos então a proposta original LESIC e calcularemos a correção na energia via equação (5.9). Essa implementação será referenciada como LESIC(V), enfatizando que ela faz uso da proposta LE para o potencial.

Ambos os procedimentos formalmente eliminam um dos aspectos chaves da correção de Lundin-Eriksson, que o potencial agindo em um dado orbital é construído a partir da densidade apenas dos outros orbitais. Isso porque, por construção, o procedimento OEP fornece um potencial comum multiplicativo para todos os orbitais. Contudo, o aspecto é implicitamente preservado pelo OEP, uma vez que o potencial KS resultante produz os orbitais e densidades que minimizam os funcionais de energia E_{xc}^{LESIC} ou $E_{xc}^{LESIC-h}$, respectivamente.

Nas próximas seções compararemos as duas correções de auto-interação LDA+PZSIC e LDA+LESIC (em sua duas versões, E e V), e o funcional LDA não corrigido, usando o método OEP da equação (5.2) para lidar com os potenciais PZ e LE, dependentes dos orbitais. Todos os cálculos foram realizados considerando cadeias finitas de diferentes tamanhos L , número de partículas N e interação U . A variação desses parâmetros para cada combinação de metodologia produz milhares de dados, que analisamos estatisticamente via erros médios, especificamente definidos para cada observável. Esses observáveis são as energias do estado fundamental, densidades do estado fundamental, *gaps* de energia, densidades em sistemas com impurezas e energias do estado fundamental no limite de cargas fracionárias.

5.1.2 Energias do estado fundamental

Começamos avaliando a energia total do estado fundamental. Para cada conjunto de dados, o desvio acumulado entre resultados aproximados e exatos é medido a partir do erro médio percentual, definido como

$$AE = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_S} |E_{approx}^j - E_{exact}^j|}{\sum_{j=1}^{N_S} |E_{exact}^j|}, \quad (5.10)$$

em que E_{exact}^j se refere às energias de muitos corpos numericamente exatas. N_S é o número total de sistemas no conjunto de dados.

Nossos resultados estão resumidos nas figuras 5.1 e 5.2, assim como na tabela 5.1. Cada uma das figuras compara o erro médio definido na equação (5.10) em função da interação local U , variando do sistema não interagente ($U = 0$), passando por interações fracas ($U \sim 2t$) e moderadas ($U \sim 6t$), atingindo o regime de interações fortes $U = 10t$. Para cada valor de U/t , nossa amostra é constituída por $N_s = 37$ cadeias abertas de diferentes tamanhos, número de partículas e densidades médias ($L = 3, 4, 5..14$ and $N = 2, 4, 6, ..10$, com $N/L < 0,85$). Para todos os sistemas consideramos $V_i = 0$ (ausência de impurezas),

porém são espacialmente não homogêneos devido às modulações de densidade produzidas pelas bordas.

Figura 5.1 – Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.10) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Lundin e Eriksson em suas duas versões, V e E, relativo à energia do estado fundamental exata. $N_s = 37$ sistemas são considerados para cada U/t .

Figura 5.2 – Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.10) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Perdew e Zunger, relativo à energia do estado fundamental exata. $N_s = 37$ sistemas são considerados para cada U/t .

Primeiro, comparando ambas as correções de auto-interação, encontramos que LDA+PZSIC demonstra uma performance consistentemente superior a LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). A fim de permitir uma melhor visualização, as escalas nos eixos verticais das duas figuras não são as mesmas, porém os valores dos erros médios são diretamente comparáveis e deixam poucas dúvidas sobre a superioridade das energias PZSIC para esses sistemas.

Após isso, notamos que para sistemas fracamente interagentes (em que a física é dominada pelo termo de energia cinética e as partículas são delocalizadas) a LDA sem correção alguma apresenta desempenho superior a LDA+PZSIC e LDA+LESIC. Claro, ambas as SIC removem o erro de auto-interação da LDA também nesse regime, porém elas não são exatas por si mesmas, e assim introduzem outros erros. Para interações fracas, não vale a pena corrigir um erro pequeno a partir de uma correção que introduz erros maiores. Para interações maiores, as partículas começam a se localizar, o erro de auto-interação se torna mais importante, e sua remoção via PZSIC melhora as energias totais consideravelmente. O cruzamento entre as curvas de erro é um resultado importante de se obter, já que $U \sim 5t$ é conhecido por marcar a região em que o modelo de Hubbard cruza do regime fraco para o fortemente interagente, em que os elétrons se tornam extra localizados (74,75). A performance da correção PZSIC é claramente relacionada com esse cruzamento, o que pode ser enxergado como uma assinatura de correlações fortes. De fato, em retrospectiva, poderíamos ter *previsto* que os elétrons no modelo de Hubbard começam a se localizar com $U \approx 5t$ simplesmente ao comparar a performance relativa da LDA e LDA+PZSIC em função de U/t .

A fim de tornar essa divisão em dois regimes distintos ainda mais clara, apresentamos na Tabela 5.1 o erro médio para cada regime, ou seja, com a soma não apenas sobre sistemas com diferentes tamanhos e número de partículas, mas também sobre os valores de interação na faixa indicada. O menor erro médio em cada regime é indicado em negrito. Claramente, para sistemas fracamente interagentes, a LDA tem o melhor desempenho. Para sistemas fortemente interagentes, por outro lado, a abordagem LDA+PZSIC é a melhor. No caso geral, ou seja, considerando o erro médio sobre todos os sistemas considerados, para todos os valores de U/t , LDA+PZSIC é a melhor combinação de correção

Tabela 5.1 – Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.10) separado para sistemas com interações fracas e fortes (colunas 1 e 2) e para todos os sistemas investigados (coluna 3). Os valores em negrito são os melhores em cada coluna (regime de interação).

	$U/t = 1..5$	$U/t = 6..10$	$U/t = 1..10$
N_S	185	259	444
LDA	0,8264	2,3301	1,5782
LDA+LESIC(V)	5,3011	10,0576	7,6794
LDA+LESIC(E)	5,2954	10,0508	7,6731
LDA+PZSIC	1,6388	1,4104	1,5246

entre todas as metodologias aqui testadas. Considerando a comparação entre as diferentes versões da LESIC, notamos que as abordagens LDA+LESIC(E) e LDA+LESIC(V), apesar das suas diferenças no potencial XC, fornecem resultados bastante similares.

5.1.3 Densidades do estado fundamental

Na sequência, partimos para as densidades do estado fundamental. A fim de quantificar o erro médio dessas quantidades, somamos, para cada sistema (rotulado por j) e para todos os sítios (rotulados por i) o desvio absoluto entre as densidades aproximadas e exatas, expressando o erro resultante como

$$AEn = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_S} \sum_{i=1}^{L_j} |n_{approx}^j(i) - n_{exact}^j(i)|}{\sum_{j=1}^{N_S} \sum_{i=1}^{L_j} |n_{exact}^j(i)|}, \quad (5.11)$$

em que L_j rotula o número total de sítios i que compõe cada sistema j . Considerando o mesmo conjunto de sistemas que utilizamos para as energias totais do estado fundamental, os resultados para o erro médio nas densidades do estado fundamental são resumidos nas figuras 5.3 e 5.4, assim como na tabela 5.2.

Da figura 5.3 concluímos que a LDA não corrigida possui desempenho superior que

Figura 5.3 – Erro na densidade do estado fundamental (como definido na equação 5.11) para a LDA e LDA corrigida pelas abordagens LESIC e PZSIC, relativo às densidades exatas do estado fundamental. $N_s = 37$ sistemas são considerados para cada U/t .

Figura 5.4 – Erro na densidade do estado fundamental com os sítios da borda e centrais removidos, para a LDA e LDA corrigida pelas abordagens LESIC e PZSIC, relativo às densidades exatas do estado fundamental. $N_s = 16$ sistemas são considerados para cada U/t .

qualquer uma das abordagens SIC, e que LDA+PZSIC é melhor do que LDA+LESIC(E) e LDA+LESIC(V). A relação entre as várias curvas é diferente da que foi observada para as energias, em particular não há um cruzamento entre LDA e LDA+PZSIC. Esse é um resultado curioso, já que as energias totais são calculadas a partir das densidades.

A partir de uma investigação mais próxima dos perfis de densidade exatos e aproximados, no entanto, encontramos que as densidades obtidas via ambas as abordagens SIC são piores do que as LDA principalmente nos sítios das bordas e centrais das cadeias. Por essa razão, calculamos também o erro médio após eliminar os primeiros e últimos sítios, assim como o central (considerando apenas sistemas com um número ímpar de sítios L). O resultado é exposto na figura 5.4, deixando claro um cruzamento entre LDA e LDA+PZSIC para valores suficientemente altos de U , como encontrado para as energias totais. Concluimos que as densidades PZSIC são piores nas superfícies dos sistemas, mas esse comportamento local tem pouco efeito nas energias globais, que são dominadas pelos outros sítios. Para LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E), por outro lado, até mesmo a exclusão desses sítios críticos não é traduzida em um efeito benéfico, com ambas as abordagens continuando a apresentar uma performance inferior do que a LDA não corrigida para todos os valores de U/t .

A tabela 5.2 resume essas discussões ao mostrar o erro médio separadamente para interações fracas e fortes, assim como para todos os casos, com e sem a eliminação dos sítios das bordas e centrais.

5.1.4 Gap fundamental de energia

Além da energia do estado fundamental em si, o cálculo de diferenças de energia é também de interesse, visto que não há garantias de que as tendências que identificamos para energias sobreviverão a cancelamentos inerentes a diferenças. Por essa razão, avaliamos o gap fundamental de energia, definido como

$$E_g = E(N + 1, L) - E(N, L) - [E(N - 1, L) - E(N, L)], \quad (5.12)$$

em que $E(N, L)$ rotula a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons com L sítios. Não lidaremos com o chamado gap de Mott (78), que surge para $N/L \approx 1.0$. Em

Tabela 5.2 – Erro médio na energia do estado fundamental (como definido na equação 5.11) separado para sistemas com interações fracas e fortes (colunas 1 e 2) e para todos os sistemas investigados (coluna 3). Os valores em negrito são os melhores em cada coluna. Primeiro grupo de dados: estatística completa, incluindo todos os sítios. Segundo grupo de dados: estatística reduzida após a exclusão dos sítios da borda e centrais.

	$U/t = 1..5$	$U/t = 6..10$	$U/t = 1..10$
N_S	185	259	444
LDA	3,0830	7,2373	5,1602
LDA+LESIC(V)	5,5745	10,36087	7,9676
LDA+LESIC(E)	5,4191	10,0873	7,7532
LDA+PZSIC	4,3526	8,4551	6,40381
N_S	80	112	192
LDA	2,4536	5,6875	4,0706
LDA+LESIC(V)	3,8683	7,1997	5,5340
LDA+LESIC(E)	3,7070	6,9978	5,3524
LDA+PZSIC	2,8523	5,5571	4,2047

vez disso, restringiremos nossa análise para o gap advindo do sistema aberto, utilizando um subconjunto de dados de sistemas da subseção 5.1.2 ($N = 3, 5, 7, 9$ e $L = 5, 6, 7 \dots 14$ com $N/L < 0,85$). Similarmente aos casos anteriores, apresentamos os resultados via erro médio definido como

$$AEg = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_s} |E_{g,approx}^j + 2E_{approx}^j(N, L) - E_{g,exact}^j - 2E_{exact}^j(N, L)|}{\sum_{j=1}^{N_s} |E_{g,exact}^j + 2E_{exact}^j(N, L)|}, \quad (5.13)$$

para o gap de energia aproximado e exato E_g^j de cada sistema j . Os resultados são apresentados nas figuras 5.5 e 5.6, além da tabela 5.3.

Figura 5.5 – Erro médio no gap fundamental de energia (como definido na equação 5.13) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Lundin e Eriksson em suas duas versões, V e E, relativo ao gap fundamental de energia exato. $N_s = 25$ sistemas são considerados para cada U/t .

Mais uma vez, notamos a clara superioridade da abordagem LDA+PZSIC sobre LDA+LESIC para todos os valores de U/t , além da LDA sobre ambos as SICs para interações fracas. O cruzamento entre LDA e LDA+PZSIC não desaparece ao considerarmos diferenças de energia, estando mais uma vez presente para $U \sim 5t$. Os dados estatísticos na tabela 5.3 mostram as mesmas tendências que as da tabela 5.1, deixando poucas dúvidas sobre a importância do erro de auto-interação em sistemas fortemente interagentes.

Figura 5.6 – Erro médio no gap fundamental de energia (como definido na equação 5.13) para a LDA e LDA corrigida pela correção de auto-interação de Perdew e Zunger, relativo ao gap fundamental de energia exato. $N_s = 25$ sistemas são considerados para cada U/t .

5.1.5 Energias e densidades do estado fundamental na presença de impurezas locais

Até aqui investigamos cadeias unidimensionais sem quaisquer potenciais externos. Uma análise complementar interessante consiste em considerar sistemas com uma impureza local em um dos sítios, comparando a densidade no sítio da impureza e a energia do estado fundamental resultante. Devido ao grande número de possíveis variações de parâmetros de sistemas (que agora incluem localização, concentração e magnitude das impurezas), nós aqui não consideramos uma análise estatística, mas em vez disso um estudo de caso, limitando-nos a considerar algumas poucas situações típicas. Apesar disso, consideramos diferentes densidades médias N/L , uma vez que existem indicações na literatura de que o valor de U/t que caracteriza o cruzamento entre interações fracas e fortes pode ser levemente dependente da densidade média (75).

Em função da interação U , os resultados são mostrados nas figuras 5.7-5.10, em que

Tabela 5.3 – Erro médio no gap fundamental de energia (como definido na equação 5.13) separado para sistemas com interações fracas e fortes (colunas 1 e 2) e para todos os sistemas investigados (coluna 3). Os valores em negrito são os melhores em cada coluna (regime de interação).

	$U/t = 1..5$	$U/t = 6..10$	$U/t = 1..10$
N_S	125	125	250
LDA	0,712	1,975	1,344
LDA+LESIC(V)	4,838	9,146	6,992
LDA+LESIC(E)	4,832	9,138	6,985
LDA+PZSIC	1,413	1,135	1,274

traçamos o erro percentual absoluto com relação aos resultados exatos, definido como

$$AEi = 100 \frac{|E_{approx} - E_{exact}|}{|E_{exact}|}, \quad (5.14)$$

para a energia total do estado fundamental e

$$AEni = 100 \frac{|n_{approx}(imp) - n_{exact}(imp)|}{|n_{exact}(imp)|}, \quad (5.15)$$

para a densidade no sítio da impureza. Como amostra, temos $N = 4$, com $L = 11, 13$, e 15 . Primeiro, posicionamos uma impureza atrativa de magnitude $V_{imp} = -1,0t$ no sítio central. Esse é um caso especial que induz a localização eletrônica no sítio da impureza, em competição com a interação repulsiva U . Como segundo caso, consideramos uma impureza repulsiva de magnitude $V_{imp} = 1,0t$ também no sítio central. Em oposição ao caso atrativo, a impureza repulsiva induz a delocalização de elétrons. A partir de ambos os casos podemos então analisar e comparar os efeitos da LDA e SIC, que são conhecidos por delocalizar e localizar os elétrons, respectivamente.

Primeiro, no caso da impureza atrativa, tanto para energias como para densidades, vemos das figuras 5.7 e 5.8 um cruzamento entre LDA e LDA+PZSIC, e que sua localização depende da densidade média N/L . Mais uma vez, nenhum cruzamento é observado para LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Para as nossas amostras, encontramos que quanto menor a densidade média, menor o valor da interação U precisa ser a fim da abordagem LDA+PZSIC produzir melhores resultados do que a LDA, que tende a extra delocalizar

Figura 5.7 – Erros médios na energia do estado fundamental para o sistema com uma impureza atrativa (como definido na equação 5.14) em relação às energias exatas: $N = 4$, **a.** $L = 11$; **b.** $L = 13$ and **c.** $L = 15$.

Figura 5.8 – Erros médios na densidade do estado fundamental no sítio da impureza atrativa (como definido na equação 5.15) em relação às densidades exatas: $N = 4$, **a.** $L = 11$; **b.** $L = 13$ and **c.** $L = 15$.

Figura 5.9 – Erros médios na energia do estado fundamental para o sistema com uma impureza repulsiva (como definido na equação 5.14) em relação às energias exatas: $N = 4$, **a.** $L = 11$; **b.** $L = 13$ and **c.** $L = 15$.

Figura 5.10 – Erros médios na densidade do estado fundamental no sítio da impureza repulsiva (como definido na equação 5.15) em relação às densidades exatas: $N = 4$, **a.** $L = 11$; **b.** $L = 13$ and **c.** $L = 15$.

os elétrons para todos os valores de U . Isso está de acordo com a expectativa de que correlações fortes não são apenas caracterizadas por altos valores de U , mas também por baixas densidades. Também, tendências similares foram observadas em diferentes abordagens não utilizando a DFT (75).

No caso da impureza repulsiva, da figura 5.9 as conclusões anteriores para as energias do estado fundamental continuam as mesmas. Há um claro e único cruzamento entre LDA e LDA+PZSIC que depende da densidade média. Por outro lado, para as densidades no sítio da impureza, vemos da figura 5.10 que a LDA supera todas as outras abordagens, para todos os valores de U e N/L . Isso se deve ao fato de que a impureza repulsiva tende a delocalizar os elétrons, ou seja, a situação em que a LDA se torna mais precisa. Apesar disso, para as energias do estado fundamental, que são obtidas a partir das densidades de todos os pontos das cadeias de Hubbard, a abordagem LDA+PZSIC pode ainda apresentar resultados mais precisos no regime fortemente interagente.

5.1.6 Energias do estado fundamental sob cargas fracionárias

Tradicionalmente introduzido como um problema monoelétrônico, as correções de auto-interação são quase sempre aplicadas a situações multi-eletrônicas, como o fizemos nas subseções anteriores. Nesse contexto, conforme discutimos na seção 3.4, estudos recentes propuseram o conceito de erro de auto-interação de muitos elétrons (N-SIE) (20,21,22,23,24,25), segundo o qual não é suficiente para um funcional da densidade ser livre do 1-SIE, mas vem vez disso, do N-SIE. Esse é um vínculo mais sutil, que não pode ser simplesmente assegurado como foi feito para PZSIC e LESIC, que são por construção apenas livres de 1-SIE: tudo que as abordagens PZSIC e LESIC asseguram é que o funcional XC será exato para sistemas de um elétron. Em uma situação multi-eletrônica, ambas as abordagens são em si aproximadas. Em vez disso, podemos investigar a per-

formance de funcionais da densidade em situações para as quais o N-SIE é reconhecido como sendo decisivo (20, 21, 22), como no limite de cargas fracionárias. Mesmo que cargas fracionárias não existam como realidade física, elas podem existir, por exemplo, no limite de dissociação de sistemas, em sistemas abertos que compartilham elétrons com seu meio e também serem usadas no teste de vínculos exatos importantes, como a linearidade de um funcional da densidade sob variação do número total de elétrons N (30). Janak provou (79) que os orbitais KS $\varepsilon_{k\sigma}$ satisfazem

$$\frac{\partial E}{\partial f_{k\sigma}} = \varepsilon_{k\sigma} \quad (5.16)$$

na DFT exata ou aproximada, com E indicando a energia total e $f_{k\sigma}$ o número de ocupação do orbital $k\sigma$. Utilizando a equação (5.16) é possível mostrar que apenas o mais alto ocupado (HO) orbital pode ser ocupado de forma fracionária ($0 < f_{k\sigma} \leq 1$), e que todos os orbitais com $\varepsilon_{k\sigma} \leq \varepsilon_{\text{HO}}$ devem ter ocupação inteira ($f_{k\sigma} = 1$) (79). Assim, uma vez que

$$N = \sum_{k\sigma} f_{k\sigma}, \quad (5.17)$$

segue que

$$\frac{\delta E}{\delta N} = \varepsilon_{\text{HO}}, \quad (5.18)$$

com ε_{HO} indicando o mais alto ocupado autovalor Kohn-Sham. Em DFT exata, ε_{HO} é constante para $M - 1 < N \leq M$, com M sendo um inteiro. Como consequência, a curva da energia do estado fundamental E em função de N consiste em uma série de segmentos lineares, com descontinuidades de derivada em cada inteiro (30).

Para as cadeias de Hubbard unidimensionais, investigamos aqui a performance da LDA e LDA+SIC no cálculo da energia do estado fundamental, em função de cargas fracionárias. Como amostra, teremos $N_\sigma = 2; 2, 1; \dots; 3, 9; 4$; com $L = 10$ e quatro valores de U/t , como é mostrado na figura 5.11. Primeiro, para sistemas fracamente interagentes, notamos a clara linearidade de todas as abordagens, incluindo o funcional LDA não corrigido. Mais do que isso, percebemos a descontinuidade da energia ao cruzarmos um número inteiro de elétrons N_σ . Ambos os aspectos são usualmente relacionados a funcionais orbitais da densidade, não a aproximações locais ou semi-locais da densidade. Contudo, pelo menos

diante de interações fracas (em que a física é dominada pela contribuição de energia cinética), a LDA incorpora ambos os comportamentos. Para interações maiores, notamos que a LDA falha em reproduzir a linearidade, tornando-se convexa, um indicativo conhecido de N-SIE (23, 24). Todas as abordagens SIC tendem a ser mais lineares nessa situação, com LDA+PZSIC produzindo os resultados mais precisos, incluindo a descontinuidade na energia.

Figura 5.11 – Energia do estado fundamental como função do número de partículas N_σ para diferentes valores de interação U . Para $U = 10,0t$ e $U = 30,0t$, traçamos apenas as curvas LDA e LDA+PZSIC. As linhas tracejadas lineares indicam os valores exatos.

Ainda mais recente, foi argumentado que seria mais correto explicar a física do erro de auto-interação de muitos elétrons em termos do que foi chamado de erro de delocalização de funcionais locais e semi-locais da densidade (24, 25). Conforme discutimos na subseção anterior, a LDA tende a delocalizar os elétrons, visto que ela é usualmente construída a partir de gás de elétrons uniforme. Nesse contexto, foi mostrado (25) que se conside-

armos uma carga fracionária adicional, ela tende a ser delocalizada pela LDA, e como consequência a curva de energia em função do número total de partículas se torna mais e mais linear na medida em que aumentamos o tamanho do sistema. Esse, por sua vez, não é um comportamento linear correto, mas imposto pelo erro de delocalização da LDA. Por essa razão, nós aqui também investigamos as curvas de energia em função do número de sítios nas cadeias de Hubbard. Observamos da figura 5.12 que, de fato, para a LDA e todas as abordagens SIC, as curvas inicialmente convexas tendem a se tornar lineares na medida em que aumentamos o tamanho do sistema L . Esse é uma espécie de marcador do erro de delocalização.

Figura 5.12 – Energia do estado fundamental em função do número de partículas N_σ para diferentes valores de L . As linhas tracejadas lineares indicam os valores exatos.

É também possível estabelecer uma conexão com as conclusões da subseção anterior, em que mostramos que quanto menor a densidade média, menor a interação U precisa ser para que a LDA+PZSIC produza melhores resultados em comparação com o funcional não corrigido LDA. Uma vez que o incremento de L na figura 5.12 impõe um decréscimo na densidade média, enxergamos aqui uma possível conexão entre os erros de delocalização

e auto-interação de muitos elétrons.

Por último, foi argumentado (25) que se fosse possível contra-atacar de alguma forma o erro de delocalização da LDA por meio da localização dos elétrons adicionados, as curvas de E versus N deveriam recuperar o comportamento convexo. Apesar da localização inerente, ambas as abordagens, PZSIC e LESIC, contudo, não foram capazes de produzir tal resultado para os casos aqui testados. Nós então propusemos um potencial externo confinante a fim de modelar a localização eletrônica nas cadeias de Hubbard. Exclusivamente para a LDA, para $L = 10$ e $L = 12$ dos sistemas da figura 5.12, consideramos um potencial parabólico confinante central com diferentes curvaturas. Os resultados são expostos na figura 5.13. Como observamos, as curvas que eram quase lineares na figura 5.12 se tornam convexas na medida em que aumentamos a curvatura do potencial externo confinante, também exposto na figura 5.13. Essa é uma prova numérica de que é de fato possível controlar a não linearidade da LDA ao ajustar a localização eletrônica.

Figura 5.13 – Duas figuras superiores: energia do estado fundamental em função do número de partículas N_σ para diferentes valores de curvatura do potencial externo, traçado nas duas figuras inferiores.

5.1.7 Oscilações de Friedel

Um fenômeno de rearranjo de cargas produzido por não homogeneidades em sistemas metálicos, as oscilações de Friedel constituem oscilações da densidade eletrônica que foram pela primeira vez descritas no ano de 1958 por Jacques Friedel (80), em um estudo de ligas metálicas. As oscilações surgem em torno de impurezas ou bordas de sistemas abertos, decaindo na medida em que nos afastamos, não sendo condicionadas à presença da interação entre partículas, como exemplo de atuação direta do princípio de exclusão de Pauli. Ao armazenar informações físicas importantes, as oscilações de Friedel têm-se revelado potencialmente atraentes para o estudo de sistemas de muitos corpos fortemente correlacionados, se tornando uma ferramenta importante na análise de sistemas tais como os descritos a partir das cadeias de Hubbard unidimensionais.

Em uma dimensão, como consequência de bordas ou impurezas, as distribuições de densidade dos sistemas metálicos até aqui estudados via modelo de Hubbard apresentam oscilações do tipo das de Friedel, cujas formas podem ser observadas em dois exemplos expostos na figura 5.14. Na análise das oscilações, dois pontos merecem atenção: *(i)* o decaimento das amplitudes na medida em que nos afastamos das impurezas ou bordas e *(ii)* a frequência das oscilações. Ambos os aspectos constituem instrumentos importantes a partir dos quais informações sobre os sistemas podem ser extraídas. Nos dedicaremos aqui a uma análise das frequências e como elas podem estar relacionadas com os erros de auto-interação e delocalização estudados nas subseções precedentes.

Da figura 5.14 percebemos uma nítida mudança nas frequências de oscilação com a variação da interação local U . Especificamente, o aumento de U produz um aumento na frequência, cujo valor é sabido por passar de $2k_F$ no caso de $U = 0$ para $4k_F$ no limite de $U \rightarrow \infty$, com $2k_F = \pi N/L$ no limite termodinâmico de sistemas estendidos. Essa transição de frequências é simples de ser explicada. Pensemos primeiro no caso não interagente: com partículas independentes, a densidade de elétrons em cada sítio é calculada como soma de orbitais monoelétrônicos, com dupla ocupação devido ao spin

Figura 5.14 – Oscilações de Friedel em sistemas unidimensionais obtidas via diagonalização exata: **a.** sistemas abertos sob diferentes interações U , com $N = 4$ e $L = 12$; **b.** sistema aberto com uma impureza atrativa central de magnitude $V_i = -1,0t$, $N = 4$ e $L = 13$.

eletrônico. O aumento da interação local U , por sua vez, tende a fazer com que cada sítio seja ocupado com apenas um elétron, tal que no limite de $U \rightarrow \infty$ os elétrons passam a se comportar como férmions sem spin não interagentes, cujos orbitais, no cálculo da densidade, passam a ter preenchimento unitário. Isso gera a mudança de frequências para o dobro do valor inicial em $U = 0$. Analiticamente, ambos os extremos possuem solução exata (81).

A questão que se põe aqui é a seguinte: é possível extrair corretamente todas as faixas de frequência via um cálculo DFT padrão? Há um potencial efetivo KS capaz de incorporar a física dos férmions sem spin não interagentes? Note que em um cálculo KS tradicional a densidade é sempre calculada de maneira análoga ao caso de $U = 0$, ou seja, via soma sobre orbitais duplamente preenchidos. Entramos, portanto, na questão da v -representabilidade: é possível a existência de densidades cujo estado fundamental não pode ser obtido a partir um potencial efetivo local KS (82, 83, 84).

A princípio, a fim de não alterar o fator de preenchimento orbital, que segue o princípio de Aufbau, o potencial XC escolhido deverá ser capaz de incorporar a física do $4k_F$, ainda que mantendo a ocupação dupla dos orbitais para qualquer valor de U^* . Investi-

*Convém lembrar que há situações em que o princípio de Aufbau é abandonado em troca de se obter da v -representabilidade.

garemos aqui o desempenho dos potenciais XC LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Mais do que isso, como comparação e prova numérica da v -representabilidade, utilizaremos o potencial XC exato, obtido a partir da diagonalização numérica exata do modelo de Hubbard (via Lanczos), já utilizada como parâmetro nas subseções anteriores. Especificamente, a partir das densidades exatas, procede-se a inversão da equação KS, extraíndo-se o potencial XC capaz de gerá-las. Os dados do potencial XC exato nos foram fornecidos pelo Prof. Claudio Verdozzi, da Lund University, Suécia.

Considerando $N = 4$ e $L = 12$, nas figuras 5.15-5.17 expomos os potenciais de Hartree v_H (linearmente proporcionais à densidade) e o de troca e correlação, para diferentes valores de U . A primeira das conclusões, obtida via observação dos dados exatos, responde que sim, é possível um potencial efetivo KS gerar a mudança de frequências. Isso elimina a idéia da não v -representabilidade das oscilações em $4k_F$. De forma interessante, apesar das densidades sofrerem uma transição, o potencial XC exato oscila *sempre* com a mesma frequência $4k_F$, independente da interação. Há um incremento da amplitude, apenas, com o aumento da interação local U . Esse é o mecanismo que dá origem às oscilações de densidade em $4k_F$. Considerando os cálculos DFT, observamos que: (i) diante de interações fracas a aproximação LDA fornece o potencial XC na frequência correta, porém com amplitudes muito menores do que as exatas; (ii) o aumento da interação faz com que o potencial LDA sofra uma incorreta mudança de frequência, indo dos iniciais $4k_F$ para $2k_F$. Isso faz com que as densidades oscilem sempre em $2k_F$, para qualquer valor de U ; (iii) o potencial XC advindo da aproximação LDA+PZSIC oscila sempre com a mesma frequência, independente da interação, porém não em $4k_F$; (iv) os potenciais XC LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E), muito parecidos, seguem as mesmas tendências da abordagem LDA+PZSIC.

Como percebe-se, a LDA e as abordagens SIC aqui consideradas estão distantes de produzir as oscilações de densidade corretas diante de interações fortes. A tarefa de encontrar um potencial XC adequado para o problema das oscilações em $4k_F$ constitui um dos maiores desafios da DFT aplicada ao modelo de Hubbard unidimensional. Como exemplo do que é possível ser feito, e reforçando a v -representabilidade do caso, investi-

Figura 5.15 – Potenciais de Hartree e XC exatos, bem como para as diferentes aproximações: LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Conjunto de parâmetros: $N = 4$, $L = 12$ e $U = 1,0t$.

gamos também um potencial XC simples, não dependente dos orbitais, que inclui, porém, os autovalores KS não ocupados. A idéia é a seguinte:

$$v_{s,\sigma}^{MSIC}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc,\sigma}^{approx}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](\mathbf{r}) - v_H[\bar{n}](\mathbf{r}) - v_{xc,\sigma}^{approx}[\bar{n}_\sigma, \bar{n}_{\bar{\sigma}}](\mathbf{r}) \quad (5.19)$$

$$=: v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc,\sigma}^{MSIC}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](\mathbf{r}) \quad (5.20)$$

com

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{k=1} \Theta[N_\sigma - k] n_{k\sigma}(\mathbf{r}) \quad (5.21)$$

e

$$\bar{n}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1} \Theta[(N_\sigma + N_{\bar{\sigma}}) - k] n_{k\sigma}(\mathbf{r}). \quad (5.22)$$

$\Theta(x) = 1$ (0) para $x > 0$ ($x < 0$); $N_\sigma + N_{\bar{\sigma}} = N$. Ou seja, além da densidade total $n(\mathbf{r})$, advinda da soma com dupla ocupação sobre todos os orbitais preenchidos N_σ , incluímos

Figura 5.16 – Potencial de Hartree e XC exatos, bem como para as diferentes aproximações: LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Conjunto de parâmetros: $N = 4$, $L = 12$ e $U = 4, 0t$.

um termo de ocupação simples cuja soma inclui os próximos N_σ orbitais não preenchidos, misturando ocupações simples e duplas, na idéia de *Mixed SIC*, aqui introduzida e que se diferencia das abordagens PZSIC e LESIC. Essa é uma maneira de tentar incorporar a física dos férmions sem spin, sem alterar o princípio de Aufbau no cálculo dos observáveis físicos, visto que a densidade $n(\mathbf{r})$ continua sendo calculada a partir da soma sobre orbitais duplamente ocupados. O termo de ocupação simples com orbitais não preenchidos é utilizado apenas no cálculo do potencial. O funcional de energia que produz tal potencial não possui relevância prioritária aqui, visto que analisaremos apenas as densidades. Também, vale frisar que o potencial MSIC pode ser aplicado a qualquer funcional aproximado, sendo exatamente livre do erro de auto-interação de um elétron. Aplicado ao funcional LDA, os resultados, para os potenciais Hartree e XC, são expostos nas figuras 5.18 e 5.19.

Assim como o exato, o potencial XC LDA+MSIC oscila sempre na frequência $4k_F$, com

Figura 5.17 – Potencial de Hartree e XC exatos, bem como para as diferentes aproximações: LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E). Conjunto de parâmetros: $N = 4$, $L = 12$ e $U = 12,0t$.

amplitudes ligeiramente maiores, no entanto, principalmente diante de interações fracas. Isso faz com que a distribuição de densidade sofra corretamente a transição $2k_F - 4k_F$, apesar da existência de desvios na região intermediária de $U = 4t$. Há de se lembrar o fato de MSIC ser uma abordagem cujo potencial XC não necessita do tratamento OEP. Apesar disso, não advogamos aqui ser esta a solução para o problema, cujo funcional de energia é desconhecido. Mostramos apenas que é possível construir um potencial XC capaz de incorporar a física correta das oscilações em $4k_F$, ainda que utilizando o formalismo não interagente de KS. No entanto, a busca por funcionais XC mais adequados continua.

Exploramos ainda uma análise estatística, em função de U , dos desvios das densidades em relação aos valores exatos, comparando LDA e LDA+MSIC. Para $N = 4$, consideraremos diferentes valores de L . A idéia consiste em verificar uma dependência do desempenho da LDA e LDA+MSIC com a densidade média N/L . A medida do desvio será feita via

Figura 5.18 – Potenciais de Hartree exatos e para a aproximação MSIC, para diferentes valores de U . Parâmetros: $N = 4$ e $L = 12$.

equação (5.11), e os resultados são expostos na figura 5.20.

Como fica claro, há um cruzamento entre LDA e LDA+MSIC. Mais do que isso, o cruzamento depende da densidade média, da mesma forma que foi observado na subseção 5.1.5. Quanto menor o valor de N/L , menor é o valor de U para o qual a LDA se distancia das oscilações em $4k_F$, presentes na abordagem MSIC. Esse é um resultado interessante, que pode conectar o problema das oscilações de Friedel com o erros de delocalização e auto-interação de muitos elétrons. Como análise adicional, que corrobora essa suposição, apresentamos os autovalores KS mais altamente ocupados (ε_{HO}) em função de cargas fracionárias, para $L = 12$ e $U = 4t$. Note que aqui não podemos proceder o mesmo tipo de análise empregada na seção 5.1.6, em que calculamos as energias totais para cargas fracionárias. Isso porque não dispomos do funcional de energia MSIC. No entanto, via equação (5.18) sabemos que os orbitais ε_{HO} exatos devem ser constantes diante de cargas fracionárias, saltando rigidamente de um valor para outro na medida em que cruzamos um número inteiro de partículas. Tal comportamento, por sua vez, pode

Figura 5.19 – Potenciais XC exatos e para a aproximação MSIC, para diferentes valores de U . Parâmetros: $N = 4$ e $L = 12$.

Figura 5.20 – Desvios médios nas densidades do estado fundamental em relação aos resultados exatos, para a LDA e LDA+MSIC, conforme definido na equação (5.11).

ser verificado ao dispormos apenas do potencial XC, sem a necessidade do funcional de energia correspondente. Os resultados são expostos na figura 5.21.

Figura 5.21 – Autovalores Kohn-Sham mais altamente ocupados ε_{HO} em função de cargas fracionárias, para $L = 12$ e $U = 4t$.

Observamos que todas as abordagens das subseções anteriores, a partir de LDA, LDA+PZSIC, LDA+LESIC(V) e LDA+LESIC(E) apresentam um gap de ε_{HO} próximo do valor exato. No entanto, para cargas fracionárias, se distanciam do valor constante, o que dá origem às curvas convexas da subseção 5.1.6. A abordagem LDA+MSIC, por sua vez, além de reproduzir o gap, apresenta uma curva quase constante diante de cargas fracionárias. Esse é um resultado muito bem-vindo, e que mais uma vez fornece uma forte evidência de conexão entre o problema das oscilações em $4k_F$ com os erros de auto-interação de muitos elétrons e de delocalização. O potencial XC LDA delocaliza os elétrons, impedindo a correta amplitude da frequência $4k_F$ para interações fracas e sua manutenção diante de interações fortes. O efeito delocalizador da energia cinética se sobressai, principalmente na medida em que aumentamos o número de sítios, situação com maior liberdade espacial. Esse parece ser um dos pontos-chaves da questão da delocalização.

5.2 Implementação de funcionais orbitais: o modelo de Hubbard como laboratório teórico

O desenvolvimento atual da DFT é voltado basicamente para duas ramificações principais: *(i)* o desenvolvimento de funcionais XC cada vez mais precisos e *(ii)* técnicas eficientes de implementá-los computacionalmente. Na medida em que os funcionais XC incorporam uma maior quantidade de vínculos, as implementações numéricas no computador tendem a se tornar cada vez mais complexas, como ocorre no caso dos funcionais orbitais da densidade. A raiz do problema se encontra na derivação e implementação do potencial XC

$$v_{xc,\sigma}^{approx}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) = \frac{\delta E_{xc}^{approx}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}]}{\delta n_\sigma(i)}, \quad (5.23)$$

assim definido para o caso discreto dos sítios i das cadeias de Hubbard.

Uma vez que não conhecemos a dependência explícita do funcional de energia com relação às densidades, o procedimento OEP deve ser empregado a fim de gerar um potencial multiplicativo local independente dos orbitais sobre os quais atua. Tradicionalmente, no entanto, a maioria das implementações autoconsistentes dos funcionais orbitais ainda é feita via minimização orbital, ou seja, em vez da equação (5.23), substitui-se a derivada funcional em relação aos orbitais

$$u_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) = \frac{1}{\psi_{k\sigma}^*(i)} \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(i)} \quad (5.24)$$

no potencial efetivo da equação Kohn-Sham. A rigor, tal estratégia deixa espírito KS, visto que os potenciais dependem dos orbitais sobre os quais atuam. De fato, há poucas implementações realmente autoconsistentes (com potenciais que independem dos orbitais) para funcionais além da LDA e GGA. A principal razão deve-se ao fato do procedimento OEP ser consideravelmente custoso do ponto de vista computacional, principalmente ao tratar sistemas estendidos não simétricos. Nesse sentido, de acordo com o descrito na seção 3.5, a equação OEP pode ser simplificada ou até mesmo evitada, abrindo espaço para a

implementação realmente autoconsistente de funcionais mais modernos da densidade.

Nesta seção utilizaremos o modelo de Hubbard unidimensional como um laboratório teórico para o estudo das diferentes abordagens que simplificam ou evitam o procedimento OEP, escolhendo como funcional orbital a melhor das correções de auto-interação estudadas na seção anterior, a abordagem de Perdew e Zunger (PZSIC). Como conjunto de sistemas teste, escolheremos algumas das situações estudadas na seção 5.1, tendo como objetivo principal traçar tendências e recomendações sobre as diferentes metodologias de implementação de funcionais orbitais da densidade.

Em síntese, de acordo com a seção 3.5 e reescritas para o caso das cadeias discretas de Hubbard, as abordagens que *simplificam* a equação OEP (5.2) são:

1. KLI

$$v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](i) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(i)|^2}{2n_\sigma(i)} \{u_{xc,k\sigma}[n](i) + \bar{v}_{xc,k\sigma}^{KLI}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]\} + c.c. \quad (5.25)$$

com

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}] = \sum_{i=1}^L \psi_{k\sigma}^*(i) v_{xc,\sigma}^{KLI}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) \psi_{k\sigma}(i) \quad (5.26)$$

e

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}] = \sum_{i=1}^L \psi_{k\sigma}^*(i) u_{xc,k\sigma}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](i) \psi_{k\sigma}(i). \quad (5.27)$$

2. Slater

$$v_{xc,\sigma}^{Slater}[n](i) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(i)|^2}{2n_\sigma(i)} u_{xc,k\sigma}[n](i) + c.c. \quad (5.28)$$

3. GAM

$$v_{xc,\sigma}^{GAM}[n](i) = \frac{1}{2N_\sigma} \sum_k^{N_\sigma} u_{xc,k\sigma}[n](i) + c.c. \quad (5.29)$$

As abordagens que evitam a equação OEP, por sua vez

1. GSSC

$$v_{xc,\sigma}^{SSC}[n](i) = \frac{E_{xc}^B[n]}{E_{xc}^A[n]} v_{xc,\sigma}^A[n](i) \quad (5.30)$$

2. LSSC

$$v_{xc,\sigma}^{LSSC}[n](i) = \frac{e_{xc}^B[n](i)}{e_{xc}^A[n](i)} v_{xc,\sigma}^A[n](i) \quad (5.31)$$

3. AD

$$\psi_{k\alpha}(i) \equiv \frac{1}{\psi_{k\alpha}^*(i)} \frac{\sum_m |\psi_{m\alpha}(i)|^2}{N_\alpha} = \frac{1}{\psi_{k\alpha}^*(i)} \frac{n_\alpha(i)}{N_\alpha} \quad (5.32)$$

Portanto, partindo de um funcional de energia orbital da densidade, além de OEP, estamos diante de um conjunto de seis diferentes alternativas de gerar um potencial XC independente dos orbitais sobre os quais atua. Na aplicação das abordagens GSSC e LSSC ao funcional PZSIC, cabe observar uma peculiaridade importante: em vez de aproximarmos o potencial XC PZSIC a partir do potencial XC LDA, aproximaremos o potencial de interação PZSIC total, incluindo o termo de Hartree. Somente assim é possível garantir que o potencial de interação seja nulo para sistemas de um elétron.

Nas próximas subseções apresentaremos os resultados de um estudo que englobou o cálculo de energias e densidades do estado fundamental em sistemas abertos com e sem impurezas, além dos autovalores KS, cuja análise não esteve presente na seção anterior, visto que eles não podem ser comparados com dados exatos (que não existem para o caso). Nossas comparações seguirão duas vertentes: primeiro, a comparação dos resultados OEP com as alternativas que o simplificam ou evitam. Segundo, a comparação de todas as abordagens, incluindo o OEP, com os resultados exatos (excluindo os autovalores KS). Tais análises possibilitarão indicar tendências para perguntas tais como: *(i)* é válido, ou, quais as vantagens de se evitar o procedimento OEP por completo diante das alternativas de simplificá-lo? *(ii)* O procedimento OEP, ou sua melhor alternativa de implementação, fornece os melhores resultados na comparação com dados exatos?

5.2.1 Comparação entre OEP e suas alternativas

Começamos com a comparação entre as abordagens KLI, Slater, GAM, AD, GSSC e LSSC com o procedimento OEP, maneira formalmente correta de se implementar um funcional orbital da densidade. Primeiro, investigaremos o desempenho de cada alternativa via análise das energias e densidades do estado fundamental, assim como dos autovalores KS, para sistemas abertos sem quaisquer potenciais externos. Nossa amostra é constituída pelo mesmo conjunto de dados utilizado nas subseções 5.1.2 e 5.1.3, ou seja, $N_s = 37$ cadeias abertas de diferentes tamanhos, número de partículas e densidades média ($L = 3, 4, 5..14$ and $N = 2, 4, 6, ..10$, com $N/L < 0,85$). Da mesma forma que anteriormente, o desvio acumulado entre os resultados OEP e suas aproximações, assim como entre cada implementação com os dados exatos, é medido a partir dos erro médios percentuais, definidos como

$$AE = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_s} |E_{approx}^j - E_{OEP/exact}^j|}{\sum_{j=1}^{N_s} |E_{OEP/exact}^j|}, \quad (5.33)$$

$$AEn = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{L_j} |n_{approx}^j(i) - n_{OEP/exact}^j(i)|}{\sum_{j=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{L_j} |n_{OEP/exact}^j(i)|}, \quad (5.34)$$

$$AEign = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_s} |\varepsilon_{HO,approx}^j - \varepsilon_{HO,OEP}^j|}{\sum_{j=1}^{N_s} |\varepsilon_{HO,OEP}^j|}, \quad (5.35)$$

em que E_{exact}^j e E_{OEP}^j (n_{exact}^j e n_{OEP}^j) se referem às energias (densidades) exatas e obtidas via procedimento OEP, respectivamente. ε_{HO} indica o mais alto ocupado autovalor Kohn-Sham. L_j rotula o número total de sítios i que compõe cada sistema j e N_s é o número total de sistemas no conjunto de dados. Aplicando a correção PZSIC ao funcional LDA, nossos resultados, primeiro estabelecendo a comparação entre implementações OEP e suas alternativas, são apresentados nas figuras 5.22 - 5.24.

Sem surpresa, vemos que a aproximação KLI constitui a melhor alternativa na simplificação da equação OEP, em todos os casos, de densidades, energias e autovalores Kohn-

Figura 5.22 – Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U .

Figura 5.23 – Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (5.34).

Sham. Muito próximas, estão as abordagens de Slater e LSSC. Em um outro patamar, as alternativas GAM, GSSC e AD apresentam o pior desempenho entre as alternativas testadas. Aspecto interessante, é importante salientar a formação de dois grupos bem

Figura 5.24 – Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para os autovalores KS mais altamente ocupados, conforme definido na equação (5.35).

definidos: KLI/Slater/LSSC e GAM/GSSC/AD, aqui posicionados em ordem de precisão em relação ao procedimento OEP. Há um aspecto importante em comum entre as abordagens em cada grupo, e que mencionamos na seção 3.5: a consistência em tamanho. Enquanto KLI, Slater e LSSC não dependem de grandezas integradas no denominador, as demais incluem uma dependência explícita com o número de partículas ou energia total. Isso se manifesta de forma bastante clara em todos os resultados, para todos os valores de U , sobretudo nos desvios das densidades e autovalores KS, situações em que a influência dos potenciais XC é majoritária.

Como próximo passo, passamos para a investigação de sistemas com impurezas localizadas, atrativas e repulsivas, tomando como amostra um dos sistemas considerados na subseção 5.1.5: $L = 13$, $N = 4$ e $V_i = -1, 0t$ ou $V_i = 1, 0t$. Além dos desvios nas energias totais e autovalores KS, em vez das densidades em todos os pontos, analisamos os desvios no sítio da impureza, aqui definido como:

$$AE_{ni} = 100 \frac{|n_{approx}(imp) - n_{OEP/exact}(imp)|}{|n_{OEP/exact}(imp)|}. \quad (5.36)$$

Os resultados para a impureza atrativa são apresentados nas figuras 5.25-5.27. O caso repulsivo nas figuras 5.28-5.30

Figura 5.25 – Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U .

Figura 5.26 – Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).

Independente do sinal da impureza, vemos que as mesmas conclusões obtidas para os sistemas abertos continuam válidas. A formação de dois grupos bem definidos permanece,

Figura 5.27 – Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para os autovalores KS mais altamente ocupados, conforme definido na equação (5.35).

Figura 5.28 – Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33)

evidenciando a influência da consistência em tamanho no tratamento do procedimento OEP. É importante ressaltar a proximidade dos resultados Slater e LSSC, advindos de aproximações completamente distintas. Para o funcional PZSIC aqui utilizado, a deriva-

Figura 5.29 – Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).

Figura 5.30 – Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP para os autovalores KS mais altamente ocupados, conforme definido na equação (5.35).

ção da energia com relação aos orbitais (que dá origem ao termo $u_{xc,k\sigma}$ da equação OEP) é bastante simples de ser obtida. No entanto, para funcionais mais modernos como as hiper-GGAs, até mesmo esse termo pode representar uma dificuldade. Nesse caso, o pro-

cedimento escalonado LSSC apresenta uma vantagem considerável sobre o Slater, visto que tudo que precisamos são os funcionais de energia em si, sem necessidade de qualquer derivação funcional. Esse aspecto pode ser de grande utilidade para a implementação autoconsistente de novos funcionais da densidade.

5.2.2 Comparação entre dados exatos, OEP e suas alternativas

No início desta seção perguntamos se a melhor das implementações OEP é também a melhor alternativa na comparação com os resultados exatos. Esse é um ponto importante, que deixa mais claro a distinção entre dois aspectos: o funcional da densidade $\times$ a melhor forma de implementá-lo. O que a mais correta das implementações produz quando aplicada a um funcional que já nasce aproximado? E o que uma aproximação na implementação pode representar? Esses são os dois pontos chaves que discutiremos nesta subseção.

Os resultados são apresentados na mesma ordem da subseção anterior, para os mesmos sistemas e parâmetros. A única diferença é que agora apresentaremos os desvios em relação aos dados exatos, incluindo uma curva OEP, além de não apresentarmos resultados para os autovalores KS, cuja comparação com resultados exatos não é possível. Para sistemas abertos com e sem impurezas, os desvios nas energias totais e densidades são apresentados nas figuras 5.31-5.36. As duas primeiras tratam do sistema aberto sem impurezas, as duas seguintes do sistema com uma impureza atrativa, e as duas últimas do sistema com uma impureza repulsiva.

Para os sistemas abertos sem impurezas, para energias e densidades, um resultado bastante interessante se faz presente: uma clara inversão nas ordens de precisão em relação aos resultados da subseção anterior. As abordagens KLI, Slater e LSSC forneceram resultados em geral inferiores aos obtidos por GAM, AD e GSSC. Inferior a todos, o

Figura 5.31 – Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U .

Figura 5.32 – Sistemas abertos sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (5.34).

procedimento OEP foi o que mais se distanciou dos resultados exatos. Em ordem de precisão, a inversão reorientou os dois grupos: AD/GSSC/GAM e LSSC/Slater/KLI/OEP, o último consistente em tamanho. No caso da impureza atrativa esse resultado se mantém principalmente diante de interações fracas, já que os desvios para a densidade no sítio

Figura 5.33 – Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33). Ao lado de cada legenda estão os desvios médios somados sobre todos os valores de U .

Figura 5.34 – Sistema aberto com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).

da impureza tendem a reverter a tendência e aumentar a partir de $U \sim 5t$, próximo do valor de cruzamento entre LDA e LDA+PZSIC observado na seção anterior. Ou seja, as implementações inconsistentes em tamanho AD, GSSC e GAM tendem a extra delocalizar

Figura 5.35 – Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (5.33).

Figura 5.36 – Sistema aberto com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação aos dados exatos para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (5.36).

os elétrons, levando a desvios maiores no regime em que as interações fortes favorecem a localização eletrônica. Para a energia total, o mesmo comportamento foi observado apenas para a abordagem AD. Por outro lado, para a impureza repulsiva, que favorece a delocalização dos elétrons, a inversão nos desvios para a densidade no sítio da impureza

não se fez presente, ocorrendo apenas no cálculo da energia total, que leva em conta todos os sítios da cadeia.

A primeira vista inesperado, esse resultado nos ensina muito sobre o papel conjunto dos funcionais e suas implementações. Respondendo os dois questionamentos iniciais desta subseção, a forma correta de implementação OEP, aplicada ao funcional *aproximado* PZ-SIC, produziu os piores resultados em relação aos dados exatos. Em ambos os grupos, as implementações conceitualmente mais simples forneceram os melhores resultados, com destaque para a abordagem de densidade média AD. Ou seja, os erros da aproximação PZSIC foram de alguma forma cancelados pelos erros das implementações mais simplificadas. Não advogamos, no entanto, a utilização do procedimento AD, que, entre outros aspectos, viola a consistência em tamanho. A mensagem é clara: é preciso ter em mente que talvez não valha a pena proceder uma implementação complexa como a OEP se o funcional em si já nasça com deficiências para a situação a ser aplicada.

6 Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (TDDFT)

O teorema de Hohenberg-Kohn garante que a densidade do estado fundamental determina univocamente o potencial externo a menos de uma constante arbitrária. Podemos nos perguntar se afirmação similar pode ser feita para densidades e potenciais dependentes do tempo. Runge e Gross (85) provaram que tal afirmação pode de fato ser feita, estabelecendo as bases da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT). A essência do teorema é que existe uma correspondência unívoca entre a densidade $n(\mathbf{r}, t)$ e o potencial dependente do tempo $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$. Assim, a exemplo do caso estático, isso significa que $n(\mathbf{r}, t)$ especifica $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$, e portanto o Hamiltoniano e todos os observáveis calculados a partir dele. Mais detalhes a respeito da TDDFT podem ser encontrados em várias referências (26, 27, 28, 29).

6.1 Teorema de Runge-Gross e equações de Kohn-Sham dependentes do tempo

Extensão do teorema de Hohenberg-Kohn para situações dinâmicas, o teorema de Runge-Gross (85) afirma que duas densidades $n(\mathbf{r}, t)$ e $n'(\mathbf{r}, t)$ evoluindo de um mesmo estado inicial $|\psi_0\rangle = |\psi(t_0)\rangle$ sob influência de dois potenciais $v(\mathbf{r}, t)$ e $v'(\mathbf{r}, t)$ não podem ser as mesmas, tal que os dois potenciais diferem por mais de uma função do tempo,

$$v(\mathbf{r}, t) \neq v'(\mathbf{r}, t) + C(t). \quad (6.1)$$

O formalismo DFT para sistemas dependentes do tempo é baseado na equação de Schrödinger

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = \hat{H}(t)\Psi(t), \quad (6.2)$$

de maneira que investigaremos aqui as densidades eletrônicas $n(\mathbf{r}, t)$ evoluindo de um estado inicial fixo

$$\Psi(t_0) = \Psi_0. \quad (6.3)$$

Podemos considerar um sistema de elétrons não interagentes sujeitos a um potencial efetivo $v_s(\mathbf{r}, t)$, cuja equação Schrödinger dependente do tempo é escrita como

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi_k(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_k(\mathbf{r}, t). \quad (6.4)$$

Via teorema de Runge-Gross, $\varphi_k[n](\mathbf{r}, t)$ é também um funcional da densidade dependente do tempo

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_k |\varphi_k[n](\mathbf{r}, t)|^2, \quad (6.5)$$

Mais uma vez, seguindo a idéia da equação Kohn-Sham independente do tempo, procuramos por um potencial efetivo capaz de agregar todos os efeitos referentes à interação entre as partículas. Assim, teremos

$$v_s(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_H(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t). \quad (6.6)$$

O conjunto de equações (6.4), (6.5) e (6.6) constitui as chamadas equações de Kohn-Sham dependentes do tempo (TDKS). Ou seja, mais uma vez, a partir de uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo $v_s(\mathbf{r}, t)$, somos capazes de obter a mesma densidade $n(\mathbf{r}, t)$ que obteríamos ao resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo diante de interações. Formalmente exato, o preço a ser pago encontra-se na necessidade de aproximações para o termo $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$, a exemplo da situação estática. Ainda mais complexo que $v_{xc}(\mathbf{r})$, além do caráter espacial, o funcional $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ deve reter *memória*, agregando informações sobre todos os instantes $t' < t$.

6.2 O funcional de troca e correlação dependente do tempo

A fim de entender como o potencial XC é definido no caso dinâmico, devemos ter em mente que há várias diferenças entre o problema quântico estático e dependente do tempo. Na mecânica quântica estática, o estado fundamental do sistema pode ser determinado via minimização do funcional de energia total

$$E[\phi] = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle. \quad (6.7)$$

Em sistemas dependentes do tempo, não há princípio variacional na base da energia total, que não é uma grandeza conservada. Existe, no entanto, uma quantidade análoga à energia, a ação

$$A[\phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \phi(t) \rangle, \quad (6.8)$$

com $\phi(t)$ sendo uma função de muitos corpos. Da equação (6.8) é fácil obter duas importantes propriedades da ação: (i) igualando a derivada funcional de (6.8) com relação a $\phi^*(t)$ a zero, obtemos a equação de Schrödinger dependente do tempo. Podemos, portanto, resolver o problema dependente do tempo através do cálculo do ponto estacionário do funcional $A[\phi]$. A função $\Psi(t)$ que torna o funcional estacionário será a solução da equação de Schrödinger de muitos corpos dependente do tempo. Note que não há princípio de minimização como no caso independente do tempo, mas apenas um princípio estacionário. (ii) A ação é sempre zero no ponto da solução, ou seja, $A[\phi] = 0$. Essas duas propriedades fazem da ação uma quantidade muito mais útil do que o seu correspondente estático, a energia total.

Por certo, a primeira (e ainda a mais comum) aproximação para $v_{xc}(\mathbf{r}, t)$ consiste na idéia de *aproximação adiabática* (86), definida por tratar a densidade dependente do tempo em $t = t_1$ como uma densidade do estado fundamental. O potencial efetivo KS adiabático $v_s^{ad}[n](\mathbf{r}, t_1)$ é portanto o potencial local que produz $n(\mathbf{r}, t_1)$ como solução da equação de

Kohn-Sham estática não interagente. Assim, as equações do formalismo estático tratando de aproximações para o funcional de troca e correlação via LDA, por exemplo, são postas sob a idéia de aproximação adiabática simplesmente ao fazermos $(\mathbf{r}) \rightarrow (\mathbf{r}, t)$, mantendo inalterada a forma dos funcionais e associando cada instante de tempo t com um cálculo de estado fundamental, ou seja

$$v_{xc,\sigma}^{ALDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right|_{n_{\sigma}(\mathbf{r}) \rightarrow n_{\sigma}(\mathbf{r}, t)}, \quad (6.9)$$

constituindo a chamada aproximação LDA adiabática (ALDA). Note que $v_{xc}^{ALDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$ possui a mesma estrutura do funcional $v_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r})$ tomado na densidade instantânea $n(\mathbf{r}, t)$. Portanto, $v_{xc}^{ALDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$ é *local no espaço e tempo*. Isso significa que desprezamos qualquer efeito de memória advindo da dependência do potencial XC no tempo t com instantes prévios $t' < t$.

Assim como no caso estático, a aproximação LDA adiabática (ALDA) é incapaz de satisfazer vínculos importantes tais como o decaimento assintótico $-1/r$ e a descontinuidade do potencial de troca e correlação. Não apenas em decorrência de não apresentar efeitos de memória via aproximação adiabática, mas pela estrutura do funcional em si, mantida idêntica ao caso estático. Esse problema ganha especial relevância ao calcularmos potenciais de ionização, ou em situações em que os elétrons são levados para regiões distantes do núcleo (via um laser forte, por exemplo) e sentem o incorreto decaimento assintótico do potencial. Portanto, é preciso ir além, com funcionais orbitais da densidade desempenhando um papel de extrema importância, também no caso dependente do tempo.

Mais uma vez, a maneira formalmente correta de se obter um potencial $v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}, t)$ local (multiplicativo) é fazendo uso do procedimento OEP, estendido ao caso de orbitais dependentes do tempo $\varphi_{m\tau}(\mathbf{r}, t)$ soluções da equação (6.4): é o chamado TDOEP (87), conduzindo-nos à equação integral dependente do tempo (TDOEP) para o potencial local de troca e correlação $v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}, t)$:

$$i \sum_k^{N_{\sigma}} \int_{-\infty}^{t_1} dt' \int d^3r' [v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}', t') - u_{xc,k\sigma}(\mathbf{r}', t')] \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}', t') K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') + c.c. = 0 \quad (6.10)$$

em que,

$$K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \sum_{j=1}^{\infty} \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r}, t) \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r}', t') \theta(t - t') \quad (6.11)$$

e

$$u_{xc,k\sigma}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\varphi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} \frac{\delta A^{orb}[\varphi_{m\tau}(\mathbf{r}, t)]}{\delta \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t)}, \quad (6.12)$$

com a condição inicial $K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = 0$ para $t' > t$. Um aspecto importante da equação TDOEP diz respeito à manutenção dos efeitos de memória. Por construção, o potencial local multiplicativo $v_{xc}^{TDOEP}(\mathbf{r}, t)$ incorpora todos os efeitos temporais no intervalo $[-\infty, t]$, não sendo mais local no tempo como as aproximações adiabáticas (sem memória).

Ainda mais do que no caso estático, a implementação numérica da equação TDOEP representa uma tarefa de elevado custo computacional. É conveniente, portanto, buscarmos aproximações. Nesse sentido, a exemplo da equação OEP, é possível propor uma aproximação análoga à abordagem KLI do caso estacionário, a chamada equação TDKLI, definida como (87)

$$v_{xc,\sigma}^{TDKLI}[n](\mathbf{r}, t) = \sum_k \frac{|\varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t)|^2}{2n_{\sigma}(\mathbf{r}, t)} \{u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}, t) + \bar{v}_{xc,k\sigma}^{TDKLI}[n](t) - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n](t)\} + \text{c.c.} \quad (6.13)$$

com

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}^{TDKLI}[n](t) = \int \varphi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}, t) v_{xc,\sigma}^{TDKLI}[n](\mathbf{r}, t) \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (6.14)$$

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n](t) = \int \varphi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}, t) u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}, t) \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (6.15)$$

Em essência, vemos que a equação TDKLI (6.13) possui a forma funcional *idêntica* ao caso KLI expresso na equação (3.69). Portanto, TDKLI é em si uma aproximação adiabática, como se apenas empregássemos a densidade instantânea $n(\mathbf{r}, t)$ no procedimento estático KLI. Aliada à simplificação computacional, tais fatores fazem com que a abordagem TDKLI constitua uma importante ferramenta na implementação de funcionais orbitais dependentes do tempo, conforme descreveremos na aplicação das correções de auto-interação a poços quânticos unidimensionais, apresentada no próximo capítulo.

7 Poços quânticos unidimensionais

A exemplo do modelo de Hubbard, o gás de elétrons quase bidimensional que ocorre em heteroestruturas semicondutoras dopadas se põe em destaque como um modelo físico bem controlado a ser utilizado no desenvolvimento da (TD)DFT. Nesse sentido, destacam-se a cada vez mais controlável realização experimental aliada à descrição teórica em essência unidimensional: na aproximação de massa efetiva, apenas a direção do confinamento quântico necessita ser analisada, enquanto que os demais graus de liberdade podem ser tratados analiticamente. Em particular, heteroestruturas semicondutoras GaAs/Al_xGa_{1-x}As têm atraído considerável atenção, já que a aproximação de massa efetiva para a banda de condução eletrônica se comporta muito bem em tais sistemas (88,89,90,91,92), conforme descreveremos a seguir. *

7.1 Aproximação de massa efetiva

Suponha que adicionemos uma perturbação tal como uma impureza em um cristal perfeito. De uma forma mais geral, a perturbação pode ser um poço quântico, barreira, ou ainda uma super-rede. A equação de Schrödinger assume a forma

$$\left[\hat{H}_{per} + V_{imp}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (7.1)$$

com $\hat{H}_{per}$ sendo o Hamiltoniano para o cristal perfeito e $V_{imp}(\mathbf{r})$ a contribuição adicional vinda da impureza. Resolver o problema do cristal perfeito, por si só, é uma tarefa complicada, fazendo com que a equação (7.1) represente um desafio formidável.

*O trabalho apresentado neste capítulo foi desenvolvido durante um estágio científico de um semestre na University of Missouri-Columbia, Estados Unidos, sob a co-orientação do Prof. Carsten Ullrich.

Podemos, no entanto, supor que tenhamos resolvido a equação de Schrödinger para o cristal perfeito

$$\hat{H}_{per}\phi_{nk}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(k)\phi_{nk}(\mathbf{r}). \quad (7.2)$$

Tais soluções formam uma base completa. Assim sendo, a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ do sistema com a impureza pode ser expandida em termos de $\phi_{nk}(\mathbf{r})$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \int \chi_n(k) \phi_{nk}(\mathbf{r}) \frac{d^3k}{(2\pi)^3}, \quad (7.3)$$

em que $\chi_n(k)$ são os coeficientes da expansão, com a soma sendo feita sobre todas as n bandas e integral sobre a zona de Brillouin, de forma a incluir todos os estados. Poderíamos substituir a expansão (7.3) na equação de Schrödinger (7.1), fornecendo ainda uma solução exata, porém não mais simples de se resolver do que a equação inicial. A função de onda em si precisa ser simplificada a fim de fazermos progresso.

O primeiro passo consiste em assumir que funções de onda de apenas uma banda assumem papel de relevância, de modo que a soma sobre n possa ser desprezada. Além disso, assumimos que apenas os estados de uma pequena região no espaço k contribuem de forma significativa para a integral. Sabemos que as funções de Bloch podem ser escritas como $\phi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, com $u_{nk}(\mathbf{r})$ sendo uma função periódica de $\mathbf{r}$. Assumindo que a maior variação de $\phi_{nk}(\mathbf{r})$ com k é procedente da onda plana e que $u_{nk}(\mathbf{r})$ possa ser tratado como independente de k (em uma pequena região do espaço k), podemos escrever que

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx u_{n0}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \phi_{n0}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (7.4)$$

Restringindo o problema para apenas uma banda, ao substituir a expansão (7.3) na equação de Schrödinger (7.1) obtemos

$$\hat{H}_{per}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \int \chi_n(k)\varepsilon_n(k)\phi_{nk}(\mathbf{r}) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (7.5)$$

$$\approx \phi_{n0}(\mathbf{r}) \int \chi_n(k)\varepsilon_n(k)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}.$$

Considerando

$$\varepsilon_n(k) \approx E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (7.6)$$

com E_c indicando o fundo da banda de condução e m^* a *massa efetiva* dos elétrons, teremos

$$\begin{aligned}\hat{H}_{per}\psi(\mathbf{r}) &= E_c\phi_{n0}(\mathbf{r}) \int \chi_n(k)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m^*}\phi_{n0}(\mathbf{r}) \int \chi_n(k)k^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}.\end{aligned}\tag{7.7}$$

Podemos então utilizar a expressão para a transformada de Fourier da derivada de uma função, obtida via integração por partes

$$\int \frac{df(x)}{dx} e^{-ikx} dx = ik \int f(x) e^{-ikx} dx = ik\tilde{f}(k),\tag{7.8}$$

tal que a transformada inversa de $k\tilde{f}(k)$ é igual a $-idf(x)/dx$, podendo ser generalizado de forma que a transformada inversa de $k^m\tilde{f}(k)$ seja igual a $(-id(x)/dx)^m f(x)$. Assim,

$$\hat{H}_{per}\psi(\mathbf{r}) = E_c\phi_{n0}(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2m^*}\phi_{n0}(\mathbf{r})\nabla^2\chi(\mathbf{r})\tag{7.9}$$

e, por fim

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V_{imp}(\mathbf{r})\right]\chi(\mathbf{r}) = (E - E_c)\chi(\mathbf{r}),\tag{7.10}$$

já que

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \phi_{n0}(\mathbf{r}) \int \chi(k)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \phi_{n0}(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}).\tag{7.11}$$

Esse é o resultado que buscávamos: em termos da massa efetiva m^* , estamos diante de uma equação de Schrödinger de elétrons independentes sujeitos a um potencial efetivo $V_{imp}(\mathbf{r})$. Em comparação com a equação inicial (7.1), tal resultado representa uma considerável simplificação, mantida válida sobretudo em situações cuja relação de dispersão $\varepsilon_n(k)$ possa de fato ser expandida em segunda ordem em torno de $k = 0$, como ocorre no caso do GaAs (92). Considerando um confinamento do tipo poço exclusivo na direção z , podemos então escrever que

$$V_{imp}(\mathbf{r}) = V_{imp}(z).\tag{7.12}$$

Idéia básica dos gases quase bidimensionais, consideramos que nas direções x e y não há restrições, de forma que os elétrons possam se mover livremente, havendo apenas a

influência da massa efetiva m^* . Assim, por unidade de área A , formulamos o seguinte *ansatz* para a função envelope $\chi(\mathbf{r})$:

$$\chi_{jq\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \varphi_{j\sigma}(z) \quad (7.13)$$

com $r_{\parallel} = (x, y)$, $q_{\parallel} = (q_x, q_y)$ e j o índice de subbanda do poço unidimensional. Assim

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_{imp}(z) \right] \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \varphi_{j\sigma}(z) = E_{j\sigma}(q) \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \varphi_{j\sigma}(z) \quad (7.14)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_{imp}(z) \right] \varphi_{j\sigma}(z) = \left[E_{j\sigma}(q) - \frac{\hbar^2}{2m^*} (q_x^2 + q_y^2) \right] \varphi_{j\sigma}(z) \quad (7.15)$$

e finalmente

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_{imp}(z) \right] \varphi_{j\sigma}(z) = \varepsilon_{j\sigma} \varphi_{j\sigma}(z), \quad (7.16)$$

com

$$\varepsilon_{j\sigma} = \left[E_{j\sigma}(q) - \frac{\hbar^2}{2m^*} (q_x^2 + q_y^2) \right] = \left[E_{j\sigma}(q) - \frac{\hbar^2}{2m^*} q^2 \right] \quad (7.17)$$

identificando, em decorrência do confinamento exclusivo na direção z , uma equação de partículas independentes estritamente unidimensional.

7.2 DFT aplicada a poços quânticos unidimensionais

Estamos diante de um problema de muitos elétrons interagentes confinados em um poço quântico unidimensional sob influência de um potencial efetivo $V_{imp}(z)$. Assim sendo, tendo em vista a estrutura da equação (7.16), somos diretamente levados ao conceito que norteia a teoria do funcional da densidade: considere que tenhamos um potencial confinante, simulando um poço quântico com muitos elétrons interagentes. Podemos então nos perguntar: é possível obter a distribuição exata de densidade desses elétrons? A resposta é afirmativa, remetendo às idéias básicas dos teoremas de Hohenberg-Kohn e

equação de Kohn-Sham. Para tanto, façamos:

$$V_{imp}(z) \equiv V_{KS,\sigma}[n](z) = v_{ext}(z) + v_H[n](z) + v_{xc,\sigma}^{approx}[n](z) \quad (7.18)$$

e assim

$$\left[-\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_{KS,\sigma}(z) \right] \varphi_{j\sigma}^{KS}(z) = \varepsilon_{j\sigma}^{KS} \varphi_{j\sigma}^{KS}(z), \quad (7.19)$$

com $v_{ext}(z)$ especificando a forma do confinamento, $v_H[n](z)$ o potencial de interação clássica de Hartree e finalmente $v_{xc,\sigma}^{approx}[n](z)$ a contribuição de troca e correlação XC (consideraremos $e = \hbar = 1$). A densidade no interior do poço, calculada via orbitais KS, é dada por

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{qj} |\chi_{jq\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{A} \sum_q \sum_j^{occ} |\varphi_{j\sigma}(z)|^2 \quad (7.20)$$

$$n_\sigma(z) \equiv \sum_q \sum_j^{occ} |\varphi_{j\sigma}(z)|^2 \theta(E_F - E_{j\sigma}(q)) \quad (7.21)$$

$$= \sum_q \sum_j^{occ} |\varphi_{j\sigma}(z)|^2 \theta(E_F - \varepsilon_{j\sigma} - \frac{q^2}{2m^*}).$$

Por fim,

$$n_\sigma(z) = \sum_j^{occ} \int_0^\infty 2\pi q \frac{dq}{(2\pi)^2} |\varphi_{j\sigma}(z)|^2 \theta(E_F - \varepsilon_{j\sigma} - \frac{q^2}{2m^*}) \quad (7.22)$$

$$= \frac{m^*}{2\pi} \sum_j^{occ} |\varphi_{j\sigma}(z)|^2 (E_F - \varepsilon_{j\sigma}),$$

com E_F indicando o nível de Fermi do sistema, calculado a partir da especificação do número total de partículas N_s dentro do poço:

$$N_s = \sum_\sigma \int n_\sigma(z) dz \quad (7.23)$$

$$= \frac{m^*}{\pi} (N_{occ} E_F - \sum_j^{occ} \varepsilon_{j\sigma}).$$

Ou seja, como consequência do confinamento estritamente unidimensional, obtemos uma distribuição de densidade que varia apenas na direção z . Tal fato, por sua vez, torna

possível reescrever os termos de Hartree e de troca e correlação. Sabemos que o funcional de energia de Hartree é definido como

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_\sigma(\mathbf{r})n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (7.24)$$

e assim,

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} = \sum_{\sigma'} \int d^3r' \frac{n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (7.25)$$

Portanto, para o poço quântico segue que

$$\begin{aligned} v_H[n](\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi} 2 \sum_{\sigma} \sum_j^{occ} (E_F - \varepsilon_{j\sigma}) \int d^3r' \frac{|\varphi_{j\sigma}(z')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{1}{4\pi} 2 \sum_{\sigma} \sum_j^{occ} (E_F - \varepsilon_{j\sigma}) \int dz' |\varphi_{j\sigma}(z')|^2 \int dx' \int dy' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Mas,

$$\begin{aligned} \int dx' \int dy' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx'' \int_{-\infty}^{+\infty} dy'' \frac{1}{\sqrt{(x'')^2 + (y'')^2 + (z-z')^2}} \\ &= \int_0^{+\infty} d\rho 2\pi\rho \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z-z')^2}} \\ &= 2\pi(\infty - |z-z'|) = v_H^{\text{div}} - 2\pi|z-z'| = v_H^{\text{div}} + \tilde{v}_H. \end{aligned} \quad (7.27)$$

O termo v_H^{div} diverge, mas é cancelado pelo fundo iônico, deixando-nos com

$$\tilde{v}_H[n](\mathbf{r}) \equiv v_H[n](z) = -\frac{1}{4\pi} 2 \sum_{\sigma} \sum_j^{occ} (E_F - \varepsilon_{j\sigma}) \int dz' 2\pi |\varphi_{j\sigma}(z')|^2 |z-z'|. \quad (7.28)$$

Em se tratando da contribuição de troca e correlação, a forma do funcional depende da escolha para cada termo. Consideraremos aqui que

$$v_{xc,\sigma}^{\text{approx}}[n](z) \equiv v_{x,\sigma}^{\text{LDA}}[n](z). \quad (7.29)$$

É sabido que

$$E_x^{LDA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \sum_\sigma \int d^3r n_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}). \quad (7.30)$$

Portanto,

$$v_{x,\sigma}^{LDA}[n_\uparrow, n_\downarrow](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x^{LDA}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} n_\sigma^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (7.31)$$

e assim

$$v_{x,\sigma}^{LDA}[n_\uparrow, n_\downarrow](\mathbf{r}) \equiv v_{x,\sigma}^{LDA}[n_\uparrow, n_\downarrow](z) = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} n_\sigma^{1/3}(z). \quad (7.32)$$

Conforme descrito nos capítulos anteriores, o funcional LDA sofre do erro de auto-interação, prevendo uma contribuição de interação não nula até mesmo para sistemas de um elétron. Assim sendo, aplicaremos as correções de auto-interação PZSIC e LESIC, tal que

$$E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}] = E_{xc}^{LDA}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}] - \sum_\sigma \sum_j^{N_\sigma} (E_H[n_{j\sigma}] + E_{xc}^{LDA}[n_{j\sigma}, 0]) \quad (7.33)$$

e

$$v_{xc,j\sigma}^{\text{LESIC}}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](z) = -v_H[n_{j\sigma}](z) + v_{xc}^{LDA}[n_\sigma - n_{j\sigma}, n_{\bar{\sigma}}](z) \quad (7.34)$$

com

$$n_{j\sigma}(z) = \frac{1}{4\pi} |\varphi_{j\sigma}(z)|^2 2(E_F - \varepsilon_{j\sigma}). \quad (7.35)$$

Mais uma vez, em se tratando de funcionais orbitais, o potencial SIC multiplicativo pode ser obtido via abordagem KLI, conduzindo-nos a

$$v_{xc,\sigma}^{\text{SIC/KLI}}[n](z) = \frac{1}{2n_\sigma(z)} \sum_j^{N_\sigma} n_{j\sigma}(z) \left\{ u_{xc,j\sigma}^{\text{SIC}}[n](z) + \bar{v}_{xc,j\sigma}^{\text{SIC/KLI}}[n] - \bar{u}_{xc,j\sigma}^{\text{SIC}}[n] \right\} + c.c. \quad (7.36)$$

com as barras indicando médias do tipo $\bar{v}_{xc,j\sigma}^{\text{SIC/KLI}}[n] = \int |\varphi_{j\sigma}(z)|^2 v_{xc,j\sigma}^{\text{SIC/KLI}}[n](z) dz$. Ainda,

$$u_{xc,j\sigma}^{\text{PZSIC}}[n](z) = \frac{1}{\varphi_{j\sigma}^*(z)} \frac{\delta E_{xc}^{\text{PZSIC}}[\{\varphi_{n\tau}\}]}{\delta \varphi_{j\sigma}(z)} \quad (7.37)$$

e

$$u_{xc,j\sigma}^{\text{LESIC}}[n](z) = v_{xc,j\sigma}^{\text{LESIC}}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](z). \quad (7.38)$$

Além do erro de auto-interação, sabemos que a aproximação LDA é incapaz de prever a correta descontinuidade do potencial XC ao adicionarmos elétrons ao sistema. No

entanto, como já abordamos no capítulo 5, é sabido que o funcional XC exato deve variar linearmente com o número de partículas N , sofrendo uma descontinuidade em sua derivada a cada vez que o sistema passa por um valor inteiro de N (22, 93). O erro de delocalização (25), contudo, faz com a LDA predize uma curvatura não linear para a mudança do funcional XC com o número de partículas. Tal aspecto leva a importantes consequências práticas, por exemplo levando a descrição de dissociação molecular em que os resultantes átomos isolados terminam com números de elétrons fracionários, sem significado físico. Portanto, o esforço para modelar processos de dissociação molecular, ou qualquer fenômeno que seja associado com o transporte de cargas entre regiões ou subsistemas bem separados, deve levar em conta a descontinuidade do funcional XC (94).

Figura 7.1 – Potencial XC PZSIC e LESIC para um poço GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As de 20 nm com número total de elétrons N_s levemente diferentes. Linha sólida: Potencial com apenas a primeira subbanda ocupada. Linha tracejada: Potencial quando a segunda subbanda é ocupada infinitesimalmente.

Nesse sentido, como primeiro teste da aplicação dos funcionais SIC aos poços quânticos, verificaremos a descontinuidade do potencial de troca e correlação ao ocuparmos uma nova subbanda j . Consideraremos um poço quântico GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As quadrado de 20 nm com massa efetiva $m^* = 0,067$ e carga $e^* = e/\sqrt{13}$, com um número de elétrons N_s tal que (i) apenas a primeira subbanda ($j = 1$) seja ocupada e (ii) a segunda subbanda seja infinitesimalmente preenchida. A diferença entre as bandas de condução do GaAs e Al_{0,3}Ga_{0,7}As é escolhida como 220 meV (ou seja, a profundidade do poço quântico). Considerando os potenciais LDA+PZSIC e LDA+LESIC obtidos via aproximação KLI,

vemos da figura 7.1 que ao ocuparmos levemente a segunda subbanda o potencial salta de maneira praticamente constante, configurando uma assinatura clara da descontinuidade, não presente no potencial LDA.

7.3 TDDFT aplicada a poços quânticos unidimensionais: assinatura da descontinuidade do potencial XC dependente do tempo

Um passo adiante, uma vez interessados na dinâmica eletrônica, propagamos a função de onda envelope $\varphi_{j\sigma}(z)$ usando a equação de Kohn-Sham dependente do tempo:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi_{j\sigma}(z,t) = \left[-\frac{1}{2m^*}\frac{d^2}{dz^2} + v_{ext}(z,t) + v_H(z,t) + v_{xc,\sigma}(z,t) \right] \varphi_{j\sigma}(z,t), \quad (7.39)$$

com condição inicial $\varphi_{j\sigma}(z, t_0) = \varphi_{j\sigma}(z)$. Usaremos a aproximação LDA+SIC para o termo de troca e correlação $v_{xc,\sigma}(z,t)$, obtendo o potencial local multiplicativo via abordagem adiabática TDKLI (87) dada por:

$$v_{xc,\sigma}^{KLI}(z,t) = \frac{1}{2n_\sigma(z,t)} \sum_{j=1}^{occ} n_{j\sigma}(z,t) \{ u_{xc,j\sigma}(z,t) + [\bar{v}_{xc,j\sigma}^{KLI}(t) - \bar{u}_{xc,j\sigma}(t)] \} + \text{c.c.} \quad (7.40)$$

Certamente, aproximações adiabáticas distorcem a história do sistema, uma vez que o funcional resultante não possui memória do passado. Uma maneira de incluir memória foi esboçada na referência (95). Aqui, contudo, focaremos em aspectos para os quais efeitos de memória não são esperados por serem cruciais (86)[†]. Portanto, todos os cálculos dependentes do tempo que apresentaremos na sequência farão uso da abordagem adiabática.

[†]É sabido que efeitos não adiabáticos podem se tornar significantes em situações para as quais a densidade eletrônica sofra grandes deformações rapidamente, causando a falha da aproximação adiabática (96). Os exemplos aqui considerados, no entanto, estão longe desse regime.

Em se tratando da situação dependente do tempo, a formação de descontinuidades no potencial de troca e correlação dinâmico é assunto de pesquisa bastante recente (31, 32), envolvendo, por exemplo, a descrição de processos tais como ionização atômica e dissociação molecular.

No primeiro caso, via funcional de troca exata EXX dependente do tempo, um trabalho recente envolvendo a ionização eletrônica em um modelo de lítio unidimensional (31) demonstrou a formação de ondulações nas extremidades do potencial EXX, seguidas de saltos na medida em que um dos elétrons é removido do sistema. Esse é um dos primeiros indicativos de que as descontinuidades no potencial XC podem também desempenhar um papel crucial na descrição da dinâmica eletrônica. Nesse sentido, como primeiro objetivo do nosso estudo TDKLI/SIC aplicado a poços quânticos, nos propusemos a verificar a formação de tais estruturas também para os funcionais PZSIC e LESIC.

Consideremos um poço quadrado GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As de 20 nm e densidade eletrônica tal que as duas primeiras subbandas são preenchidas ($j = 1, 2$). Inicialmente ($t = 0$), a altura do poço é escolhida a ser 220meV. Uma vez calculado $\varphi_j(z, t = 0)$, para $t > 0$ reduzimos a altura da barreira para um terço do valor inicial. Em outras palavras, consideramos um processo abrupto que reduz a profundidade em 66%, mantendo, contudo, a forma quadrada do poço inalterada (veja painel superior da figura 7.2). Tal processo é, com certeza, altamente idealizado e difícil de ser realizado experimentalmente. Na prática, um campo elétrico estático poderia ser utilizado para reduzir a barreira o poço quântico em um dos lados.

Aplicando uma condição de contorno absorvente, deixamos o sistema evoluir até que os elétrons na segunda subbanda sejam quase que completamente ionizados, focando atenção para o comportamento dos potenciais LDA e SIC. Também no caso dinâmico, nos limitamos apenas ao funcional LDA de troca, $v_{xc,\sigma}^{LDA}[n_\sigma, n_{\bar{\sigma}}](z, t) = -[6/\pi n_\sigma(z, t)]^{1/3}$, aplicando as abordagens TDKLI/PZSIC e TDKLI/LESIC.

A figura 7.3 mostra o número de elétrons por unidade de área na segunda subbanda, $N_2(t) = (2\pi)^{-1}(\mu - \varepsilon_2) \int |\varphi_2(z, t)|^2 dz$, como função do tempo. Devido à diminuição da barreira, os elétrons podem escapar, movendo-se para longe do poço quântico e sendo

Figura 7.2 – Paineis superior: geometria do poço quântico para o estudo dos efeitos da redução da barreira de potencial. Paineis inferior: geometria do poço quântico utilizada no estudo da dissociação de um poço duplo.

absorvidos pelas bordas, tal que a função envelope decresce suavemente, $\int |\varphi_2(z, t)|^2 dz < 1$. Os elétrons na primeira subbanda são muito mais fortemente ligados, tal que o processo de ionização como um todo é praticamente consequência exclusiva do esvaziamento da segunda subbanda. Como podemos observar, para o funcional LDA puro a ionização ocorre muito mais rápido que para LDA+PZSIC e LDA+LESIC. Esse aspecto é uma consequência do erro de delocalização (24, 25) e comportamento assintótico incorreto da LDA: uma vez que os elétrons não são ligados suficientemente ao sistema, eles podem escapar mais facilmente.

Nas figuras 7.4a, 7.4b e 7.4c mostramos figuras instantâneas dos potenciais XC em diferentes instantes de tempo nas abordagens LDA, PZSIC e LESIC. Começando com duas subbandas ocupadas em $t = 0$, a segunda subbanda é quase que completamente esvaziada em $t = 100$. Como consequência, para ambas as abordagens SIC o potencial

Figura 7.3 – Número de elétrons na segunda subbanda em função do tempo, ilustrando o escape após a redução da profundidade do poço quântico a um terço do valor inicial em $t = 0$.

XC exibe um descolamento rígido entre esses dois limites. No decorrer do processo de ionização, estruturas onduladas se formam, migrando rapidamente para fora do poço quântico, seguindo a saída dos elétrons. Efeitos similares foram observados previamente no funcional EXX para o modelo de átomo de lítio unidimensional (31). Como esperado, o potencial LDA não exibe a formação de ondulações ou deslocamento.

Uma vez que a presença das ondulações e deslocamentos no potencial XC dependente do tempo foi confirmada, a próxima questão diz respeito a como tais estruturas influenciam um observável físico qualquer. Estudos anteriores (31) analisaram apenas o potencial XC em si. Como próximo passo apresentamos um exemplo de situação em que o impacto das descontinuidades do potencial XC dependente do tempo pode desempenhar um papel essencial: o processo de dissociação de um poço quântico duplo.

Um maior entendimento e uma descrição mais precisa dos processos de dissociação é uma questão central de muita pesquisa moderna em DFT e TDDFT (97). Tradicionalmente, tal problema tem sido tratado de um ponto de vista estritamente estático (93). Dissociação molecular apresenta um comportamento fundamental: os sistemas atômicos dissociados devem possuir carga inteira e isso deve ser reproduzido por qualquer funcional

Figura 7.4 – Amostras instantâneas dos potenciais XC LDA, PZSIC e LESIC para o processo de escape de elétrons mostrado na figura 7.3. A ionização da segunda subbanda produz um salto do potencial XC, que forma estruturas onduladas que se movem rapidamente para longe do poço.

XC confiável, tanto nos casos estáticos como dependentes do tempo. No entanto, a maioria dos funcionais locais e semilocais falham em produzir essa propriedade, levando a uma dissociação final cujos produtos apresentam cargas fracionárias. É sabido que (93,97) na medida em que uma molécula dissocia, o potencial XC desenvolve um pico estreito na distância de ligação mediana, seguido da formação de estruturas descontínuas. Contudo, tais observações foram obtidas numa situação quase estática, utilizando cálculos de estado fundamental em alguns sistemas modelos. Aqui utilizamos um poço quântico duplo como um modelo simplificado *dependente do tempo* para a dissociação de uma molécula diatômica.

mica. Analisamos o potencial XC e também o efeito das ondulações e saltos no número total de partículas presentes em cada lado do poço duplo.

Iniciamos em $t = 0$ com um poço quântico duplo assimétrico dividido com uma barreira bastante fina, tal que os elétrons possam ser vistos como compartilhando ambos os poços, análogo a um orbital molecular. O poço da esquerda possui largura de 32nm e o da direita de 8nm, ambos sob a mesma profundidade de 220meV (veja painel inferior da figura 7.2). O sistema é preenchido com um dado número total de elétrons, $N_{total} = N_{left} + N_{right}$. Para $t > 0$, deixamos o sistema dissociar, fazendo com que os poços quânticos se separem um do outro ao gradualmente aumentar a largura da barreira de divisão, até o valor de 10 nm. Monitoramos o número total de partículas nos poços da esquerda e direita, N_{left} e N_{right} , enquanto o sistema dissocia.

Na figura 7.5 apresentamos N_{left} em função de N_{total} quando a separação dos dois poços é encerrada em $t = 250$ u.a. As linhas horizontais tracejadas indicam o número de elétrons N_{left} para o qual, em um cálculo de estado fundamental, a segunda subbanda no poço quântico da esquerda isolado começaria a ser preenchida. Tal valor é idêntico para ambos os cálculos SIC, mas menor para a LDA. A razão para a diferença é que SIC leva a um maior espaçamento entre subbandas, devido à diferença no comportamento assintótico, de forma análoga ao observado para o funcional EXX na referência (90).

Como podemos observar da figura 7.5, o funcional LDA prevê um aumento contínuo de N_{left} . Em contraste, os resultados SIC se comportam dramaticamente diferente quando N_{left} se aproxima da região em que a segunda subbanda começaria a ser preenchida em um cálculo para o poço isolado. Os elétrons aparentam resistir a ocupar o poço da esquerda, de forma a observamos inclusive um decréscimo de N_{left} . Se N_{total} continuar a ser incrementado, N_{left} aumentará novamente, eventualmente cruzando o limiar da segunda subbanda.

A fim de entender esse comportamento, apresentamos na figura 7.6 a evolução temporal de N_{left} calculada com PZSIC, até o limite de dissociação de 10 nm, com parâmetros correspondendo aos pontos A e B da figura 7.5. A situação B inicia com uma densidade levemente maior no poço da esquerda, mostrando uma dramática redução assim que os

Figura 7.5 – Número de elétrons no poço quântico da esquerda, N_{left} , em função do número total de elétrons N_{total} de um poço quântico duplo dissociado. Ambas as abordagens SIC predizem um decréscimo abrupto de N_{left} ao atingir a região em que a segunda subbanda seria ocupada no poço isolado (linhas pontilhadas horizontais).

poços são suficientemente isolados. O mesmo comportamento é encontrado na abordagem LDA. Tal fato indica que uma força repulsiva faz com que os elétrons fluam do poço da esquerda para o da direita – uma assinatura clara dos saltos e ondulações no potencial.

Para os parâmetros do ponto B , na figura 7.7 esboçamos figuras instantâneas do potencial XC PZSIC e densidade $n_{\sigma}(z, t)$, que ilustra claramente o mecanismo que impede o preenchimento contínuo do poço quântico da esquerda: uma vez que o poço começa a dissociar, o potencial XC apresenta a formação de saltos e ondulações, com um pico estreito bem pronunciado na região entre os poços. O sistema resiste a colocar elétrons na segunda subbanda: no momento em que isso acontece, o potencial no lado esquerdo é incrementado, impondo que os elétrons fluam para o poço da direita. Esse efeito não está presente na LDA.

Fica claro que em um tratamento TDDFT envolvendo dissociação molecular tal comportamento do potencial XC e da densidade deve assumir um papel crucial. A exigência física chave é a neutralidade do sistema atômico isolado. Ao construir saltos no potencial, o sistema evita a dissociação incorreta em cargas fracionárias, forçando elétrons a fluir de

Figura 7.6 – Evolução temporal de N_{left} para dois pontos indicados na figura 7.5. A redução do número de partículas no poço da esquerda ocorre assim que o sistema é suficientemente separado, fazendo com que a estrutura de subbanda do poço isolado comece a se tornar relevante.

um átomo para outro. Esse é o principal mecanismo que resgata a natureza de átomos neutros durante processos de dissociação, com a correta carga final inteira.

Esses efeitos se tornam particularmente importantes para moléculas esticadas, levando a picos estreitos no potencial XC exato em torno do ponto central de ligação, assim como observado na figura 7.7. Uma análise detalhada para moléculas simples revela que esses picos são principalmente devidos à contribuição da energia cinética para o potencial de correlação (98, 99). O mesmo cenário, adequadamente generalizado para o domínio no tempo, deve ser aplicado para a dissociação dos poços quânticos aqui considerados. Mais detalhes a respeito dos temas abordados neste capítulo podem ser encontrados na referência (100).

Figura 7.7 – Amostras instantâneas da densidade e do potencial XC PZSIC. Aumentando o potencial XC, o sistema impede que os elétrons ocupem a segunda subbanda, forçando-os a se mover para o poço quântico da direita. Um pico de potencial surge entre os poços, levando a uma força repulsiva. As linhas tracejadas indicam o potencial externo $V_{ext}(z, t)$, já as pontilhadas a densidade $n(z, t)$.

8 Conclusões

O teste e implementação de funcionais da densidade em sistemas modelos bem controlados constitui uma importante etapa no desenvolvimento da teoria do funcional da densidade, estática e dependente do tempo. Esse foi o foco principal da presente tese: a investigação de diferentes funcionais da densidade em sistemas modelos cujos parâmetros, teóricos ou experimentais, são facilmente controláveis, permitindo testar, comparar e entender suas performances sob condições bem determinadas.

Especificamente, consideramos o estudo de duas classes de funcionais orbitais da densidade, as correções de auto-interação propostas por Perdew e Zunger (PZSIC) e Lundin e Eriksson (LESIC), ambas aplicadas ao funcional local LDA do modelo de Hubbard e de poços quânticos semicondutores unidimensionais. Além de depender da densidade, LDA+PZSIC e LDA+LESIC dependem explicitamente dos orbitais Kohn-Sham (KS), constituindo assim funcionais orbitais da densidade. Originalmente definido no contexto monoelétrônico, o erro de auto-interação (SIE) é reconhecido por dar origem a uma série de problemas na descrição de situações tais como as de ionização eletrônica, dissociação molecular e, no modelo de Hubbard, falhas na descrição de estados fortemente correlacionados, levando a energias e distribuições de densidade que não capturam a física dos sistemas com interações fortes. Mais recentemente, o erro de auto-interação em situações de muitos elétrons (N-SIE) tem sido enxergado como ponto crucial na descrição de sistemas abertos cujas cargas podem assumir valores fracionários, sendo também revisitado sob o conceito do erro de delocalização de funcionais locais e semi-locais da densidade.

Formalmente, a proposta original LESIC deixa o formalismo KS por se tratar de um potencial que depende dos orbitais sobre os quais atua. No entanto, foi possível contornar o fato ao aplicarmos o procedimento de potencial efetivo otimizado (OEP), ou ainda propor a minimização orbital do funcional de energia LESIC, diferente da proposta original para o potencial, e então aplicar o OEP. Especificamente para o modelo de Hubbard, am-

bos os casos foram investigados, referindo-se aos procedimentos LESIC(V) e LESIC(E), respectivamente. Os dois casos retornaram resultados piores do que os obtidos com o funcional PZSIC implementado via OEP, para densidades e energias do estado fundamental, com e sem impurezas locais, além do gap fundamental de energia. Mais do que superar ambas as abordagens LESIC, o funcional PZSIC produziu um cruzamento nas curvas de desvios percentuais em relação ao funcional não corrigido LDA, especificamente na região de $U \sim 5t$, um valor que marca o cruzamento entre as situações fraca e fortemente interagentes no modelo de Hubbard. Esse resultado estabelece uma assinatura de correlações fortes via correções de auto-interação, evidenciando que diante de interações fracas, situação dominada pela energia cinética, a LDA por si só já é mais precisa do que um funcional corrigido como o PZSIC, que, por já nascer aproximado, impõe erros maiores. Por outro lado, diante de interações fortes, os elétrons tendem a se localizar, fazendo com que o erro de auto-interação esteja cada vez mais presente, marcando o cruzamento entre as curvas LDA e LDA+PZSIC. Assim, a performance de cada funcional está diretamente ligada à física do sistema estudado.

O estudo de sistemas com cargas fracionárias no modelo de Hubbard forneceu um ambiente favorável no qual o desempenho dos funcionais LDA, LDA+PZSIC e LDA+LESIC puderam ser comparados. Além disso, uma conexão com o erro de delocalização pode também ser feita, mostrando que o controle da localização eletrônica pode definir a linearidade do funcional de energia em função do número de partículas. Considerando as oscilações de Friedel, além de mostrarmos ser possível encontrar um funcional capaz de reproduzi-las corretamente no limite de interações fortes, mais uma vez a conexão com o erro de delocalização se fez presente, deixando claro que em funcionais locais como a LDA o efeito delocalizador da energia cinética sobressai, impedindo a correta descrição das oscilações de densidade. O mesmo fato foi também observado na análise dos autovaleiros KS mais altamente ocupados ε_{HO} em função de cargas fracionárias. O potencial de troca e correlação (XC) MSIC aqui proposto, capaz de gerar as frequências de oscilação corretas para todos os valores de interação, reproduziu valores praticamente constantes para ε_{HO} , além do gap ao cruzarmos um número inteiro de partículas.

Por se tratarem de funcionais orbitais, a implementação autoconsistente das formulações PZSIC e LESIC é mais complexa do que a de funcionais locais da densidade, devendo ser feita por meio do procedimento OEP, que pode se tornar computacionalmente inviável ao tratarmos sistemas complexos. Nesse sentido, ainda considerando o modelo de Hubbard unidimensional, além da comparação PZSIC $\times$ LESIC, investigamos diferentes maneiras de contornar o emprego do OEP, seja por simplificá-lo ou evitá-lo. Os resultados indicaram duas ramificações claras: (i) na comparação com o OEP, as estratégias conceitualmente mais complexas KLI, Slater e LSSC sobressaíram-se sobre GAM, GSSC e AD, marcando a distinção entre grupos de abordagens consistentes ou não em tamanho; (ii) na comparação com dados exatos, uma inversão na ordem e dos grupos se fez presente, com as estratégias conceitualmente mais simples AD, GSSC e GAM superando as mais sofisticadas LSSC, Slater, KLI e OEP. Essa é uma nítida demonstração de cancelamento de erros, em que uma aproximação na implementação aproxima também os erros do funcional aproximado que está sendo implementado. Há portanto dois aspectos de igual importância: a estrutura de um funcional e sua estratégia de implementação.

Naturalmente, todas as conclusões podem estar de alguma forma influenciadas pela escolha do modelo de Hubbard como laboratório teórico. As desvantagens dessa escolha, no entanto, são largamente compensadas pela disponibilidade de uma solução exata como referência, da LDA exata* e pela ausência de quaisquer problemas devido a bases ou incertezas experimentais. Outros aspectos das correções de auto-interação, tais como o comportamento assintótico do potencial de sistemas finitos e sua relação com a descontinuidade, não podem ser tratados com o modelo de Hubbard e necessitam uma análise separada. Além disso, permanece objeto de investigação se a superioridade da abordagem PZSIC é mantida na extensão a outras correções, implementações e classes de sistemas.

A simulação tradicional de processos de dissociação é ainda bastante restrita a cálculos de estado fundamental, na abordagem DFT estática. Um tratamento mais completo, no entanto, exige a simulação computacional dinâmica, permitindo o entendimento em

*Por LDA exata queremos dizer que não há a necessidade de interpolações analíticas como em formas *ab initio* da LDA, uma vez que a energia do sistema homogêneo de referência pode ser calculada de forma numericamente exata para densidades arbitrárias.

tempo real dos processos físicos que levam à correta dissociação em átomos neutros, sem carga fracionária, corrigindo previsões errôneas de funcionais da densidade como a LDA. Nesse contexto, a idéia das correções de auto-interação, tema central da presente tese, se encaixou muito bem. Satisfazendo os vínculos exatos do correto decaimento assintótico $-1/r$, descontinuidade do potencial e ausência de auto-interação, os funcionais orbitais PZSIC e LESIC se põem como opções naturais para a investigação de processos dinâmicos envolvendo ionização eletrônica e dissociação molecular. Essa foi a principal motivação e tema de trabalho do estágio científico realizado no grupo do Prof. Carsten A. Ullrich, na University of Missouri-Columbia, EUA. Modelamos os processos de ionização e dissociação via heteroestruturas semicondutoras GaAs/Al_xGa_{1-x}As, sob a forma de poços quânticos unidimensionais. Tais sistemas possuem realização experimental relativamente simples, além de serem descritos teoricamente via formalismo essencialmente unidimensional (por meio da aproximação de massa efetiva).

Iniciamos com a modelagem do processo de ionização eletrônica: a partir de um cálculo de estado fundamental em $t = 0$, reduzimos a altura do poço quântico tal que os elétrons nos subníveis mais altos pudessem escapar. O principal efeito das correções de auto-interação neste caso é devido ao seu comportamento assintótico, que em geral faz com que o processo de escape de elétrons seja mais lento do que comparado com a LDA. Além disso, corroborando resultados prévios via troca exata EXX, obtivemos um comportamento bastante característico do potencial XC TDKLI/PZSIC e TDKLI/LESIC: na medida em que os elétrons escapam, observamos a formação de ondulações nas extremidades que se deslocam e são seguidos de saltos no potencial. Tal comportamento, por sua vez, evidencia um provável análogo dependente do tempo da descontinuidade no potencial prevista para o caso estático, presente sempre que cruzamos um número inteiro de partículas.

Uma vez obtida a formação das estruturas esperadas no potencial de troca e correlação, restava observar uma assinatura dos seus efeitos em uma grandeza física. O efeito mais dramático foi observado na simulação da dissociação de um poço quântico duplo assimétrico. Esse sistema pode ser comparado com a dissociação de uma molécula diatômica, em que descontinuidades ocorrem quando o número de partículas nos subsistemas ou frag-

mentos passam por um número inteiro. Claro, poços quânticos são sistemas estendidos, portanto não é possível observar mudanças absolutas no número de partículas. O aspecto correspondente em poços quânticos é em vez disso a mudança na população da subbanda. Encontramos que a dissociação do poço duplo depende dramaticamente da estrutura eletrônica dos poços simples resultantes, especificamente se a segunda subbanda no poço mais largo é populada ou não. Ocorre que sob as correções de auto-interação o sistema tende a resistir a preencher a segunda subbanda o quanto for possível; uma pronunciada estrutura de pico se desenvolve entre os dois poços, e a profundidade do potencial XC do poço mais largo salta com relação ao potencial no outro poço. Como resultado, os números totais de partículas por unidade de área dos poços da esquerda e direita após a dissociação são dramaticamente diferentes do que seria encontrado com o funcional não corrigido LDA.

Nossos cálculos foram realizados para poços quânticos que dissociam de forma lenta. Apesar disso, estamos distantes do limite quase-estático, como indicado pela presença de flutuações notórias e oscilações da densidade de carga, que, contudo, diminuem uma vez que os poços são propriamente separados. As estruturas descontínuas e demais formações do potencial XC se tornam mais difíceis de discernir na medida em que a dinâmica se torna mais abrupta, e tende a desaparecer com flutuações fortes de densidades e correntes.

A fim de identificar regimes dinâmicos e observáveis para os quais as descontinuidades do potencial XC dependente do tempo são relevantes, estudos sistemáticos adicionais permanecem como um importante campo de investigação. Contudo, não há dúvida de que o efeito é crucial para dissociação genérica ou processos de fragmentação, podendo ser capturados na TDDFT por simples funcionais adiabáticos corrigidos do erro de auto-interação.

Referências

1 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

2 KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

3 KOHN, W. Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.

4 MATTSSON, A. In pursuit of the “divine” functional. **Science**, v. 298, n. 5594, p. 759, 2002.

5 PERDEW, J.; RUZSINSZKY, A.; TAO, J.; STAROVEROV, V.; SCUSERIA, G.; CSONKA, G. Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, p. 062201, 2005.

6 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, mathematical and physical sciences, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.

7 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, mathematical and physical sciences, v. 277, n. 1369, p. 237–259, 1964.

8 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, mathematical and physical sciences, v. 281, n. 1386, p. 401–419, 1964.

- 9 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. IV. The atomic representation. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, mathematical and physical sciences, v. 285, n. 1403, p. 542–560, 1965.
- 10 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. V. A perturbation expansion about the atomic limit. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, mathematical and physical sciences, v. 296, n. 1444, p. 82–89, 1967.
- 11 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. VI. The connexion with many-body perturbation theory. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, mathematical and physical sciences, v. 296, n. 1444, p. 100–112, 1967.
- 12 LIEB, E.; WU, F. The one-dimensional Hubbard model: a reminiscence. **Physica A: statistical mechanics and its applications**, v. 321, n. 1-2, p. 1–27, 2003.
- 13 GREINER, M.; FÖLLING, S. Condensed-matter physics: optical lattices. **Nature**, v. 453, n. 7196, p. 736–738, 2008.
- 14 TASAKI, H. The Hubbard model—an introduction and selected rigorous results. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 10, n. 20, p. 4353–4378, 1998.
- 15 PERDEW, J.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
- 16 LUNDIN, U.; ERIKSSON, O. A novel method of self-interaction corrections in density functional calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 247–252, 2001.
- 17 KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: theory and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 1, p. 3–60, 2008.
- 18 GRABO, T.; KREIBICH, T.; KURTH, S.; GROSS, E. Orbital functionals in density functional theory: the optimized effective potential method. In: ANISINOV, V. (Ed.) **Strong coulomb correlations in electronic structure calculations: beyond the local density approximation**, 2000. p. 203–296.

- 19 KÜMMEL, S.; PERDEW, J. Optimized effective potential made simple: orbital functionals, orbital shifts, and the exact Kohn-Sham exchange potential. **Physical Review B**, v. 68, n. 3, p. 35103, 2003.
- 20 MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A.; YANG, W. Many-electron self-interaction error in approximate density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 20, p. 201102, 2006.
- 21 RUZSINSZKY, A.; PERDEW, J.; CSONKA, G.; VYDROV, O.; SCUSERIA, G. Spurious fractional charge on dissociated atoms: pervasive and resilient self-interaction error of common density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 19, p. 194112, 2006.
- 22 RUZSINSZKY, A.; PERDEW, J.; CSONKA, G.; VYDROV, O.; SCUSERIA, G. Density functionals that are one- and two-electron self-interaction-free, as shown for H_2^+ , He_2^+ , LiH^+ , and Ne_2^+ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 10, p. 104102, 2007.
- 23 COHEN, A.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Development of exchange-correlation functionals with minimal many-electron self-interaction error. **The Journal of chemical physics**, v. 126, n. 19 p. 191109, 2007.
- 24 COHEN, A.; MORI-SANCHEZ, P.; YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. **Science**, v. 321, n. 5890, p. 792, 2008.
- 25 MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A.; YANG, W. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 14, p. 146401, 2008.
- 26 GROSS, E.; KOHN, W. Time-dependent density functional theory. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 21, p. 255–292, 1990.
- 27 GROSS, E.; DOBSON, J.; PETERSILKA, M. Density functional theory of time-dependent phenomena. **Topics in Current Chemistry**, v. 181, p. 81–172, 1996.

28 BURKE, K.; WERSCHNIK, J.; GROSS, E. Time-dependent density functional theory: past, present, and future. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, p. 062206, 2005.

29 LEEUWEN; R. Key concepts in time-dependent density-functional theory. **International Journal of Modern Physics B**, v. 15, n. 14, p. 1969–2023, 2001.

30 PERDEW, J.; PARR, R.; LEVY, M.; BALDUZ JR, J. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. **Physical Review Letters**, New York, v. 49, n. 23, p. 1691–1694, 1982.

31 MUNDT, M.; KÜMMEL, S. Derivative discontinuities in time-dependent density-functional theory. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 20, p. 203004, 2005.

32 LEIN, M.; KÜMMEL, S. Exact time-dependent exchange-correlation potentials for strong-field electron dynamics. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 14, p. 143003, 2005.

33 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annals of Physics**, v. 84, n. 4, p. 457–484, 1927.

34 PARR, R.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. New York: Oxford University Press, 1989. 352 p.

35 GROSS, E.; DREIZLER, R. **Density functional theory**. New York: Plenum Press, 1995. 676 p.

36 MARTIN, R. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 624 p.

37 AYERS, P.; MORRISON, R.; PARR, R. Fermi-Amaldi model for exchange-correlation: atomic excitation energies from orbital energy differences. **Molecular Physics**, v. 103, n. 15-16, p. 2061–2072, 2005.

38 ZHAO, Q.; MORRISON, R.; PARR, R. From electron densities to Kohn-Sham kinetic energies, orbital energies, exchange-correlation potentials, and exchange-correlation energies. **Physical Review A**, v. 50, n. 3, p. 2138–2142, 1994.

- 39 YANG, W.; WU, Q. Direct method for optimized effective potentials in density-functional theory. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 14, p. 143002, 2002.
- 40 SVANE, A.; GUNNARSSON, O. Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 9, p. 1148–1151, 1990.
- 41 GOEDECKER, S.; UMRIGAR, C. Critical assessment of the self-interaction-corrected local-density-functional method and its algorithmic implementation. **Physical Review A**, v. 55, n. 3, p. 1765–1771, 1997.
- 42 BLAKE, P.; METIU, H. The importance of self-interaction and nonlocal exchange corrections to the density functional theory of intracavity electrons in Na-doped sodalites. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 15, p. 7457–7466, 1999.
- 43 VYDROV, O.; SCUSERIA, G. Effect of the Perdew-Zunger self-interaction correction on the thermochemical performance of approximate density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 17, p. 8187, 2004.
- 44 CORTONA, P. New self-interaction-corrected local-density approximation to the density-functional theory. **Physical Review A**, v. 34, n. 2, p. 769–776, 1986.
- 45 UNGER, H. Self-interaction correction with an explicitly density-dependent functional. **Physics Letters A**, v. 284, n. 2-3, p. 124–129, 2001.
- 46 VOSKO, S.; WILK, L. A comparison of self-interaction-corrected local correlation energy functionals. **Journal of Physics B: atomic and molecular physics**, v. 16, n. 20, p. 3687–3702, 1983.
- 47 ODASHIMA, M.; CAPELLE, K. Nonempirical hyper-generalized-gradient functionals constructed from the Lieb-Oxford bound. **Physical Review A**, v. 79, n. 6, p. 062515, 2009.
- 48 VYDROV, O.; SCUSERIA, G.; PERDEW J.; RUZSINSZKY, A; CSONKA, G. Scaling down the Perdew-Zunger self-interaction correction in many-electron regions. **The Journal of chemical physics**, v. 124, n. 9 p. 094108, 2006.

49 VYDROV, O.; SCUSERIA, G. A simple method to selectively scale down the self-interaction correction. **The Journal of chemical physics**, v. 124, n. 19 p. 191101, 2006.

50 KRIEGER, J.; LI, Y.; IAFRATE, G. Systematic approximations to the optimized effective potential: application to orbital-density-functional theory. **Physical Review A**, v. 46, n. 9, p. 5453–5458, 1992.

51 ULLRICH, C.; REINHARD, P.; SURAUD, E. Simplified implementation of self-interaction correction in sodium clusters. **Physical Review A**, v. 62, n. 5, p. 53202, 2000.

52 LEGRAND, C.; SURAUD, E.; REINHARD, P. Comparison of self-interaction-corrections for metal clusters. **Journal of Physics B: atomic, molecular and optical physics**, v. 35, n. 4, p. 1115–1128, 2002.

53 CAFIERO, M.; GONZALEZ, C. Approximate self-consistent potentials for density-functional-theory exchange-correlation functionals. **Physical Review A**, v. 71, n. 4, p. 42505, 2005.

54 LIMA, M.; PEDROZA, L.; DA SILVA, A.; FAZZIO, A.; VIEIRA, D.; FREIRE, H.; CAPELLE, K. Simple implementation of complex functionals: Scaled self-consistency. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 14, p. 144107, 2007.

55 WANG, Y.; GOVIND, N.; CARTER, E. Orbital-free kinetic-energy density functionals with a density-dependent kernel. **Physical Review B**, v. 60, n. 24, p. 16350–16358, 1999.

56 HO, G.; LIGNÈRES, V.; CARTER, E. Analytic form for a nonlocal kinetic energy functional with a density-dependent kernel for orbital-free density functional theory under periodic and Dirichlet boundary conditions. **Physical Review B**, v. 78, n. 4, p. 45105, 2008.

57 GARCÍA-ALDEA, D.; ALVARELLOS, J. Fully nonlocal kinetic energy density functionals: a proposal and a general assessment for atomic systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 7, p. 074103, 2008.

- 58 GARCÍA-ALDEA, D.; ALVARELLOS, J. Approach to kinetic energy density functionals: nonlocal terms with the structure of the von Weizsäcker functional. **Physical Review A**, v. 77, n. 2, p. 22502, 2008.
- 59 BOCKRATH, M.; COBDEN, D.; LU, J.; RINZLER, A.; SMALLEY, R.; BALENTS, L.; MCEUEN, P. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. **Nature**, v. 397, n. 6720, p. 598–601, 1999.
- 60 POSTMA, H.; TEEPEN, T.; YAO, Z.; GRIFONI, M.; DEKKER, C. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. **Science**, v. 293, n. 5527, p. 76, 2001.
- 61 POSTMA, H.; DE JONGE, M.; YAO, Z.; DEKKER, C. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation. **Physical Review B**, v. 62, n. 16, p. 10653–10656, 2000.
- 62 AUSLAENDER, O.; YACOBY, A.; DE PICCIOTTO, R.; BALDWIN, K.; PFEIFFER, L.; WEST, K. Experimental evidence for resonant tunneling in a Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 8, p. 1764–1767, 2000.
- 63 SASSETTI, M.; KRAMER, B. Resonant Raman scattering by collective modes of the one-dimensional electron gas. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 7, p. 1485–1488, 1998.
- 64 LIEB, E.; WU, F. Absence of Mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension. **Physical Review Letters**, v. 20, n. 25, p. 1445–1448, 1968.
- 65 GUNNARSSON, O.; SCHÖNHAMMER, K. Density-functional treatment of an exactly solvable semiconductor model. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 18, p. 1968–1971, 1986.
- 66 SCHÖNHAMMER, K.; GUNNARSSON, O.; NOACK, R. Density-functional theory on a lattice: comparison with exact numerical results for a model with strongly correlated electrons. **Physical Review B**, v. 52, n. 4, p. 2504–2510, 1995.

- 67 LIMA, N.; SILVA, M.; OLIVEIRA, L.; CAPELLE, K. Density functionals not based on the electron gas: local-density approximation for a Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 14, p. 146402, 2003.
- 68 SHAM, L.; SCHLÜTER, M. Comment on “Density-functional treatment of an exactly solvable semiconductor model”. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 15, p. 1582–1582, 1988.
- 69 SVANE, A.; GUNNARSSON, O. Localization in the self-interaction-corrected density-functional formalism. **Physical Review B**, v. 37, n. 16, p. 9919–9922, 1988.
- 70 XIANLONG, G.; POLINI, M.; TOSI, M.; CAMPO JR, V.; CAPELLE, K.; RIGOL, M. Bethe ansatz density-functional theory of ultracold repulsive fermions in one-dimensional optical lattices. **Physical Review B**, v. 73, n. 16, p. 165120, 2006.
- 71 NOVAK, P.; KUNEŠ, J.; PICKETT, W.; KU, W.; WAGNER, F. Self-interaction correction and contact hyperfine field. **Physical Review B**, v. 67, n. 14, p. 140403, 2003.
- 72 GUENZBURGER, D.; ELLIS, D.; TERRA, J. Self-interaction correction and isotropic hyperfine parameter of light atoms. **Theoretical Chemistry Accounts: theory, computation, and modeling**, v. 113, n. 3, p. 191–196, 2005.
- 73 FRIIS, J.; MADSEN, G.; LARSEN, F.; JIANG, B.; MARTHINSEN, K.; HOLMES-TAD, R. Magnesium: Comparison of density functional theory calculations with electron and x-ray diffraction experiments. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 21, p. 11359, 2003.
- 74 WHITE, S.; AFFLECK, I.; SCALAPINO, D. Friedel oscillations and charge density waves in chains and ladders. **Physical Review B**, v. 65, n. 16, p. 165122, 2002.
- 75 BEDÜRFTIG, G.; BRENDDEL, B.; FRAHM, H.; NOACK, R. Friedel oscillations in the open Hubbard chain. **Physical Review B**, v. 58, n. 16, p. 10225–10235, 1998.
- 76 VIEIRA, D.; FREIRE, H.; CAMPO, V.; CAPELLE, K. Friedel oscillations in one-dimensional metals: from Luttinger’s theorem to the Luttinger liquid. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 14, p. 418–420, 2008.

77 LI, W.; XIANLONG, G.; KOLLATH, C.; POLINI, M. Collective excitations in one-dimensional ultracold Fermi gases: comparative study. **Physical Review B**, v. 78, n. 19, p. 195109, 2008.

78 LIMA, N.; OLIVEIRA, L.; CAPELLE, K. Density-functional study of the Mott gap in the Hubbard model. **Europhysics Letters**, v. 60, n. 4, p. 601–607, 2002.

79 JANAK, J. Proof that $\partial E/\partial n_i = \varepsilon$ in density-functional theory. **Physical Review B**, v. 18, n. 12, p. 7165–7168, 1978.

80 FRIEDEL, J. Metallic alloys. **Nuovo Cimento**, v. 7, n. 2, p. 287–311, 1958.

81 VIEIRA, D. **Estudo das oscilações de Friedel em modelos de metais unidimensionais**. 2006. 91 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

82 PARR, R. Density functional theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 631–656, 1983.

83 ENGLISCH, H.; ENGLISCH, R. Hohenberg-Kohn theorem and non-v-representable densities. **Physica A: statistical and theoretical physics**, v. 121, n. 1-2, p. 253–268, 1983.

84 LEVY, M.; PERDEW, J. The constrained search formulation of density functional theory. In: DREIZLER, R.; PROVIDENCIA, J. (Eds.) **Density functional methods in physics**, 1985. p. 11–30.

85 RUNGE, E.; GROSS, E. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 1984.

86 THIELE, M.; GROSS, E.; KÜMMEL, S. Adiabatic approximation in nonperturbative time-dependent density-functional theory. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 15, p. 153004, 2008.

87 ULLRICH, C.; GOSSMANN, U.; GROSS, E. Time-dependent optimized effective potential. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 6, p. 872–875, 1995.

- 88 RIGAMONTI, S.; PROETTO, C.; REBOREDO, F. Novel properties of the Kohn-Sham exchange potential for open systems: application to the two-dimensional electron gas. **Euromphysics Letters**, v. 70, n. 1, p. 116–122, 2005.
- 89 RIGAMONTI, S.; PROETTO, C. Signatures of discontinuity in the exchange-correlation energy functional derived from the subband electronic structure of semiconductor quantum wells. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 6, p. 66806, 2007.
- 90 REBOREDO, F.; PROETTO, C. Exact-exchange density functional theory for quasi-two-dimensional electron gases. **Physical Review B**, v. 67, n. 11, p. 115325, 2003.
- 91 ULLRICH, C.; VIGNALE, G. Collective intersubband transitions in quantum wells: a comparative density-functional study. **Physical Review B**, v. 58, n. 23, p. 15756–15765, 1998.
- 92 ULLRICH, C. Semiconductor nanostructures. In: MARQUES, M.; ULLRICH, C.; NOGUEIRA, F.; RUBIO, A.; BURKE, K.; GROSS, E. (Eds.) **Time-dependent density functional theory**, 2006. p. 271–285.
- 93 LEVY, M.; PERDEW, J. What do the Kohn-Sham orbital energies mean? How do atoms dissociate? In: DREIZLER, R.; PROVIDENCIA, J. (Eds.) **Density functional methods in physics**, 1985. p. 265–308.
- 94 TOZER, D. Relationship between long-range charge-transfer excitation energy error and integer discontinuity in Kohn-Sham theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 24, p. 12697–12699, 2003.
- 95 ORESTES, E.; CAPELLE, K.; SILVA, A.; ULLRICH, C. Generator coordinate method in time-dependent density-functional theory: memory made simple. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 12, p. 124101, 2007.
- 96 ULLRICH, C.; TOKATLY, I. Nonadiabatic electron dynamics in time-dependent density-functional theory. **Physical Review B**, v. 73, n. 23, p. 235102, 2006.
- 97 TEMPEL, D.; MARTINEZ, T.; MAITRA, N. Revisiting molecular dissociation in density functional theory: a simple model. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, n. 4, p. 770–780, 2009.

98 BUIJSE, M.; BAERENDS, E.; SNIJDERS, J. Analysis of correlation in terms of exact local potentials: applications to two-electron systems. **Physical Review A**, v. 40, n. 8, p. 4190–4202, 1989.

99 BAERENDS, E.; GRITSENKO, O. A quantum chemical view of density functional theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 30, p. 5383–5403, 1997.

100 VIEIRA, D.; CAPELLE, K; ULLRICH, C. Physical signatures of discontinuities of the time-dependent exchange-correlation potential. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 22, p. 4647–4654, 2009.

Apêndice A Dedução da equação OEP

Começamos com a derivação funcional que leva ao potencial local multiplicativo independente dos orbitais:

$$\begin{aligned}
 v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \\
 &= \sum_{\alpha} \sum_k^{N_{\alpha}} \int \left[\frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] d^3 r' + c.c. \\
 &= \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \sum_k^{N_{\alpha}} \int \int \left[\frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \frac{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] d^3 r' d^3 r'' + c.c.
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Via teoria de perturbação em primeira ordem, podemos extrair a variação $\delta\psi_{k\alpha}$ em função de $\delta v_{KS,\beta}$, conforme segue.

$$H = H_0 + \lambda V \tag{A.2}$$

com

$$H_0 \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \psi_{k\alpha}^{(0)} \tag{A.3}$$

e

$$H \Psi_{k\alpha} = E_{k\alpha} \Psi_{k\alpha}. \tag{A.4}$$

Admitindo que

$$\Psi_{k\alpha} = \psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \tag{A.5}$$

e

$$E_{k\alpha} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{k\alpha}^{(2)} + \dots \tag{A.6}$$

podemos escrever que

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V) \left[\psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right] \\ = \left[\varepsilon_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right] \left[\psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Igualando as várias ordens em λ , tiramos

$$H_0 \psi_{k\alpha}^{(1)} + V \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \psi_{k\alpha}^{(1)} + \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} \psi_{k\alpha}^{(0)}. \quad (\text{A.8})$$

Mas

$$\psi_{k\alpha}^{(1)} = \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)}, \quad (\text{A.9})$$

então

$$H_0 \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)} + V \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)} + \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} \psi_{k\alpha}^{(0)} \quad (\text{A.10})$$

e

$$\sum_m C_{mk} \varepsilon_{m\alpha}^{(0)} \psi_{m\alpha}^{(0)} + V \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)} + \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} \psi_{k\alpha}^{(0)}. \quad (\text{A.11})$$

Agora, multiplicando escalarmente por $\psi_{j \neq k, \alpha}^{(0)}$ e integrando sobre todo o espaço, teremos

$$C_{jk} = \frac{\langle \psi_{j\alpha}^{(0)} | V | \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{j\alpha}^{(0)}} \quad (\text{A.12})$$

e portanto

$$\psi_{k\alpha}^{(1)} = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{m\alpha}^{(0)} | V | \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{m\alpha}^{(0)}} \psi_{m\alpha}^{(0)}. \quad (\text{A.13})$$

Se, em vez de utilizarmos o parâmetro λ , reescrevermos o Hamiltoniano perturbado como

$$H = H_0 + \delta V \quad (\text{A.14})$$

com

$$\Psi_{k\alpha} = \psi_{k\alpha} + \delta \psi_{k\alpha} + \dots \quad (\text{A.15})$$

$$E_{k\alpha} = \varepsilon_{k\alpha} + \delta \varepsilon_{k\alpha} + \dots \quad (\text{A.16})$$

chegaremos ao seguinte resultado

$$\delta\psi_{k\alpha} = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{m\alpha} | \delta V | \psi_{k\alpha} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \psi_{m\alpha}, \quad (\text{A.17})$$

que, aplicado ao potencial efetivo KS, nos conduz a

$$\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}') = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{m\alpha} | \delta v_{KS,\alpha} | \psi_{k\alpha} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \psi_{m\alpha}(\mathbf{r}'). \quad (\text{A.18})$$

Assim,

$$\frac{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} = \delta_{\alpha,\beta} \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \psi_{m\alpha}(\mathbf{r}'), \quad (\text{A.19})$$

que pode ser reescrito como

$$\frac{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} = \delta_{\alpha,\beta} G_{KS,k\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}'') \quad (\text{A.20})$$

com

$$G_{KS,k\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'') \psi_{m\alpha}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \quad (\text{A.21})$$

sendo a função de Green Kohn-Sham.

Para a densidade, por sua vez, sabemos que

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_k^{N_{\sigma}} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.22})$$

e então

$$\frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} = \sum_k^{N_{\sigma}} \left[\frac{\delta \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \right]. \quad (\text{A.23})$$

Assim, via equação (A.19) obtemos

$$\frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} = \delta_{\sigma,\beta} \sum_k^{N_{\sigma}} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}'') + c.c. \quad (\text{A.24})$$

Multiplicando ambos os lados da equação (A.1) por $\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})/\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')$ e somando sobre todo o espaço e spin, teremos

$$\sum_{\sigma} \int v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) \frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')} d^3r =$$

$$\sum_{\sigma} \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \sum_k^{N_{\alpha}} \int \int \int \left[\frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \frac{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')} d^3r' d^3r'' d^3r \right] + c.c. \quad (\text{A.25})$$

Mas

$$\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''')\delta_{\beta,\zeta} = \sum_{\sigma} \int \frac{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')} d^3 r. \quad (\text{A.26})$$

Então

$$\sum_{\sigma} \int v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) \delta_{\sigma,\zeta} \sum_k^{N_{\sigma}} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}''') G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''') d^3 r + c.c. = \quad (\text{A.27})$$

$$\sum_{\alpha} \sum_k^{N_{\alpha}} \int \left[\frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')} d^3 r' \right] + c.c.$$

Trocando r por r' , r''' por r e α por σ , temos

$$\int v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \sum_k^{N_{\sigma}} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d^3 r' + c.c. = \quad (\text{A.28})$$

$$\sum_k^{N_{\sigma}} \int \left[\frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}')} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \right] d^3 r' + c.c.$$

Chegando finalmente na equação OEP

$$\sum_k^{N_{\sigma}} \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') [v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') - u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}')] G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) d^3 r' + c.c. = 0 \quad (\text{A.29})$$

com

$$u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') = \frac{1}{\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}')} \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}')}. \quad (\text{A.30})$$

Como vemos, na equação (A.29) o potencial local multiplicativo $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}')$ não aparece isolado de forma explícita, devendo ser iterado à auto-consistência. Há ainda uma forma alternativa de reescrever tal equação de modo a permitir uma visão mais nítida de possíveis aproximações a serem feitas em sua solução. Começemos reescrevendo (A.29) como

$$\sum_k^{N_{\sigma}} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + c.c. = 0 \quad (\text{A.31})$$

com

$$\Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) = - \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{k\sigma} | u_{xc,k\sigma}[n] - v_{xc,\sigma}[n] | \psi_{m\sigma} \rangle}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}} \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}). \quad (\text{A.32})$$

Próximos passos:

$$\begin{aligned}
\left[\hat{h}_{KS,\sigma} - \varepsilon_{k\sigma} \right] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) &= \sum_{m=1}^{\infty} \langle \psi_{k\sigma} | u_{xc,k\sigma}[n] - v_{xc,\sigma}[n] | \psi_{m\sigma} \rangle \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}) \\
&\quad - \langle \psi_{k\sigma} | u_{xc,k\sigma}[n] - v_{xc,\sigma}[n] | \psi_{k\sigma} \rangle \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \\
&= [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) - v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})] \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) - (\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{v}_{xc,k\sigma}[n]) \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{A.33}$$

já que

$$\sum_{m=1}^{\infty} \psi_{m\sigma}(\mathbf{r}') \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{A.34}$$

e com as definições

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3r' \tag{A.35}$$

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3r', \tag{A.36}$$

ou seja, as médias de $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}')$ e $u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}')$ sobre o k -ésimo orbital.

Assim

$$v_{KS,\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) = [\varepsilon_{k\sigma} - \hat{t}_s] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \tag{A.37}$$

$$+ [(u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) - v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})) - (\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{v}_{xc,k\sigma}[n])] \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}).$$

Multiplicando (A.31) por $v_{KS,\sigma}$, temos

$$\sum_k^{N_\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) v_{KS,\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + c.c. = 0. \tag{A.38}$$

Substituindo a equação (A.37) em (A.38), segue que

$$\sum_k^{N_\sigma} \{ \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) [\varepsilon_{k\sigma} - \hat{t}_s] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \tag{A.39}$$

$$+ \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) - v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \} + c.c. = 0$$

e assim

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_k^{N_\sigma} \{ |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \quad (\text{A.40})$$

$$+ \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) [\varepsilon_{k\sigma} - \hat{t}_s] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \} + c.c.$$

Mas

$$\varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = [\hat{t}_s + v_{KS,\sigma}(\mathbf{r})] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.41})$$

Então

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_k^{N_\sigma} \{ |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \quad (\text{A.42})$$

$$- \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \hat{t}_s \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \hat{t}_s \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) + \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) v_{KS,\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \} + c.c.$$

De (A.38), o último termo da equação anterior é nulo, de forma a obtermos a equação completa OEP:

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_k^{N_\sigma} \{ |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \quad (\text{A.43})$$

$$- \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \hat{t}_s \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \hat{t}_s \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \} + c.c.$$

Conforme descrevemos na seção 3.5, a primeira das simplificações para a equação OEP consiste em desprezar os dois últimos termos da equação anterior, conduzindo-nos à aproximação KLI. No entanto, em retrospectiva histórica, a primeira maneira de se obter a equação KLI seguiu um caminho diferente, aproximando a função de Green KS (A.21) como:

$$G_{KS,k\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'') \psi_{m\alpha}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \quad (\text{A.44})$$

$$\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'') \psi_{m\alpha}(\mathbf{r}')$$

$$\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} [\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') - \psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}'') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')] .$$

Levando o resultado da equação (A.44) na equação OEP (A.29), reobtemos a aproximação KLI:

$$v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \{u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{xc,k\sigma}^{KLI}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]\} + c.c. \quad (\text{A.45})$$