

Sistemas unidimensionais (1D) são incríveis laboratórios teóricos para o desenvolvimento de cálculos de estrutura eletrônica. A fim de descrever interações elétron-elétron, dois tipos de potenciais são comumente considerados: soft-Coulomb e exponencial. Em ambos os casos, no contexto da teoria do funcional da densidade (DFT), sistemas 1D são frequentemente utilizados para avaliar vínculos exatos a serem satisfeitos pelos chamados potenciais de troca e correlação (XC). A imensa maioria dos funcionais de densidade disponíveis na literatura não é capaz de prever a correta transição entre situações marcadas por interações eletrônicas fracas e fortes, constituindo um dos principais desafios modernos para a DFT. Conforme previsto pela teoria dos líquidos de Tomonaga-Luttinger, elétrons confinados em uma dimensão apresentam um fenômeno intrigante: suas cargas e spins são desacoplados de maneira a se comportarem como entidades independentes. Neste trabalho, a partir de uma correção de separação carga-spin (SCSC) aplicada ao formalismo da DFT, pretendemos dar uma contribuição para a solução do mencionado desafio. Especificamente, estabeleceremos uma investigação comparativa entre os dois potenciais de interação aplicados exclusivamente ao termo de troca da aproximação de densidade local (LDA), incluindo a SCSC, de forma a investigar a capacidade de descrever situações marcadas pela transição entre interações fracas e fortes.

Orientador: Daniel Vieira

Joinville, 2017

ANO
2017

JOSÉ WILDON O. DA SILVA | CONSTRUÇÃO DE POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO
PARA SISTEMAS QUÂNTICOS UNIDIMENSIONAIS FORTEMENTE INTERAGENTES



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CONSTRUÇÃO DE POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO PARA SISTEMAS QUÂNTICOS UNIDIMENSIONAIS FORTEMENTE INTERAGENTES

JOSÉ WILDON OLIVEIRA DA SILVA

JOINVILLE, 2017

JOSÉ WILDON OLIVEIRA DA SILVA

**Construção de potenciais de troca e correlação para
sistemas quânticos unidimensionais fortemente
interagentes**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM FÍSICA DA UNI-
VERSIDADE DO ESTADO DE
SANTA CATARINA, CENTRO DE
CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vieira

Joinville

2017

S586c

Silva, Jose Wildon Oliveira da Silva

Construção de potenciais de troca e correlação para sistemas quânticos unidimensionais fortemente interagentes / Jose Wildon Oliveira da Silva. – 2017.

57 p. : il. ; 30 cm

Orientador: Daniel Vieira

Bibliografia: p. 47-52

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2017.

1. Física. 2. Teoria do funcional da densidade. 3. Sistemas unidimensionais.
4. Separação carga-spin. 5. Potenciais de interação soft-Coulomb e exponencial.
I. Vieira, Daniel. II. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 530 – 23.ed.

**Construção de Potenciais de Troca e Correlação para Sistemas Quânticos
Unidimensionais Fortemente Interagentes**

por

José Wildon Oliveira da Silva

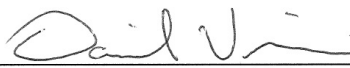
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

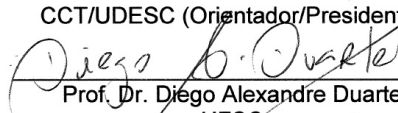
MESTRE EM FÍSICA

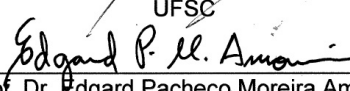
Área de concentração em "Física"
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Daniel Vieira
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)


Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
UFSC


Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim
CCT/UDESC

Joinville, SC, 27 de abril de 2017.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que em todos os momentos difíceis, me deu forças para seguir em frente e alcançar meus objetivos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física por todo o conhecimento transmitido, seja em sala de aula ou em conversas informais nos corredores. Agradeço em especial ao meu orientador Daniel Vieira por toda dedicação, compreensão e paciência durante todo o período que fui integrante do corpo discente do mestrado.

Agradeço aos colegas do mestrado pelo apoio e camaradagem ao me receber, por todo esse processo de adaptação que passei em Joinville nos primeiros dias de minha chegada, fazendo me sentir acolhido, serei grato pela amizade e companheirismo que efetuaram a minha pessoa.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais José Wilson e Leda Maria, por todos os ensinamentos e pela minha formação e ao meu irmão e demais familiares.

Agradeço especialmente a minha namorada Heluma Viana por estar sempre ao meu lado em todos os momentos, pela sua paciência e compreensão de abdicar da minha presença em prol de vir a conseguir esse título, sempre me motivando a nunca desistir e sempre superar meus desafios.

Agradeço ainda à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), que, a partir de recursos dos contribuintes brasileiros, forneceu suporte financeiro para o desenvolvimento do meu Mestrado em Física. Por fim, agradeço aos contribuintes do Estado de Santa Catarina, que são os responsáveis por manter a UDESC.

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento!”

Albert Einstein.

Resumo

Sistemas unidimensionais (1D) são incríveis laboratórios teóricos para o desenvolvimento de cálculos de estrutura eletrônica. A fim de descrever interações elétron-elétron, dois tipos de potenciais são comumente considerados: soft-Coulomb e exponencial. Em ambos os casos, no contexto da teoria do funcional da densidade (DFT), sistemas 1D são frequentemente utilizados para avaliar vínculos exatos a serem satisfeitos pelos chamados potenciais de troca e correlação (XC). A imensa maioria dos funcionais de densidade disponíveis na literatura não é capaz de prever a correta transição entre situações marcadas por interações eletrônicas fracas e fortes, constituindo um dos principais desafios modernos para a DFT. Conforme previsto pela teoria dos líquidos de Tomonaga-Luttinger, elétrons confinados em uma dimensão apresentam um fenômeno intrigante: suas cargas e spins são desacoplados de maneira a se comportarem como entidades independentes. Neste trabalho, a partir de uma correção de separação carga-spin (SCSC) aplicada ao formalismo da DFT, pretendemos dar uma contribuição para a solução do mencionado desafio. Especificamente, estabeleceremos uma investigação comparativa entre os dois potenciais de interação aplicados exclusivamente ao termo de troca da aproximação de densidade local (LDA), incluindo a SCSC, de forma a investigar a capacidade de descrever situações marcadas pela transição entre interações fracas e fortes.

Palavras-chave: *Teoria do funcional da densidade. Sistemas unidimensionais. Separação carga-spin. Potenciais de interação soft-Coulomb e exponencial.*

Abstract

One-dimensional (1D) systems are great theoretical laboratories to electronic-structure calculations. In order to describe electron-electron interactions, two types of potentials are commonly considered: soft-Coulomb and exponential. In both cases, in the context of density functional theory (DFT), 1D systems are often used to evaluate exact constraints to be satisfied by the so-called exchange-correlation potentials (XC). The vast majority of density functionals are not able to predict the correct transition between weak and strong electronic interactions, and this feature is one of the major challenges for modern DFT. As predicted by the Tomonaga-Luttinger liquid theory, electrons confined in one dimension display an intriguing behavior: their charges and spins are decoupled to form independent quasi-particles. In this work, using a spin-charge separation correction (SCSC) applied to the DFT formalism, we intend to give a contribution to the solution of such DFT challenge. Specifically, we proceed a comparative investigation between the two mentioned types of interaction potentials applied exclusively to the exchange contribution of the local density approximation (LDA), including the SCSC. We thus investigate the ability of describing situations characterized by weak and strong electronic interactions.

Keywords: *Density functional theory. One-dimensional systems. Spin-charge separation. Soft-Coulomb and exponential interaction potentials.*

Lista de Figuras

Figura 1.1	Representação esquemática de elétrons aprisionados em poços de potenciais: da situação (a) para a (b) ocorre um incremento da interação eletrônica em virtude da redução das barreiras entre os poços.	19
Figura 2.1	Representação esquemática da aproximação da densidade local.	28
Figura 3.1	Representação esquemática de ocupação dos níveis quânticos. (a) Sistema não interagente, com spin e cargas juntos. (b) Sistema fortemente interagente, contendo spin e cargas separados. (c) Sistema não interagente de KS, contendo spin e cargas juntos ao custo da presença de holons.	31
Figura 3.2	Potenciais de interação unidimensionais definidos nas equações (3.7) e (3.8). . .	32
Figura 4.1	Oscilador Harmônico Quântico 1D nos limites não interagente e fortemente interagente	38
Figura 4.2	Potencial de interação tipo soft-Coulomb, nas aproximações xLDA e SCSC, aplicadas a sistemas 1D com 4 elétrons ($N_{\downarrow} = N_{\uparrow}$) confinados em um potencial harmônico. Os parâmetros α e ω são definidos nas equações (3.7) e (4.1), respectivamente. (a) e (b) Mantemos ω constante e variamos α , comparando com as soluções analíticas da Figura 4.1. (c) e (d) Mantemos α constante e variamos ω , comparando apenas com uma solução do caso fortemente interagente (linhas tracejadas).	39
Figura 4.3	Análogo ao apresentado na Figura anterior, porém, para o potencial de interação do tipo exponencial. (a), (b) Mantendo ω e κ constantes e variando A ; (c), (d) mantendo ω e A constantes e variando κ ; (e), (f) mantendo κ e A constantes e variando ω	41

Figura 4.4	Sistemas 1D com ε_{HO} em função N fracionários para o potencial de interação do tipo soft-Coulomb. Em relação aos valores originais, convém observar que todos os valores apresentados foram subtraídos de um fator constante, tornando $\varepsilon_{\text{HO}} = 0$ para $N = 3, 0$	43
Figura 4.5	Análogo ao apresentado na Figura anterior, porém, para o potencial de interação do tipo exponencial.	44

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	21
2.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	21
2.2	TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN	23
2.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	24
2.4	APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL	27
3	SISTEMAS UNIDIMENSIONAIS	29
3.1	SEPARAÇÃO CARGA-SPIN	29
3.2	POTENCIAIS DE INTERAÇÃO E DE KOHN-SHAM	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	PERFIS DE DENSIDADE	35
4.1.1	Oscilador Harmônico Quântico Unidimensional	35
4.1.2	Potencial Soft-Coulomb	38
4.1.3	Potencial Exponencial	40
4.2	MAIS ALTO OCUPADO ORBITAL KOHN-SHAM	40
5	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICES	53
A	Potencial de troca soft-Coulomb	53
B	Potencial de troca exponencial	57

1 INTRODUÇÃO

Sistemas quânticos são descritos a partir de funções de onda, especificamente determinadas pela solução da equação de Schrödinger. Apesar de possuir solução analítica exata para sistemas como o átomo de hidrogênio (que contém um elétron), ao considerarmos sistemas mais complexos, como moléculas ou sólidos, a utilização direta da equação de Schrödinger torna-se inviável, visto que a função de onda passa a depender de múltiplas variáveis eletrônicas e nucleares, especificando o chamado problema quântico de muitos corpos. Uma das primeiras ferramentas para contornar esse desafio é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer, que, basicamente, consiste em desacoplar as componentes eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos. Mesmo assim, a função de onda eletrônica resultante ainda dependerá de $3N$ variáveis eletrônicas (em que N é o número de elétrons). Nesse contexto, uma das alternativas para o tratamento do problema quântico de muitos corpos se deu com a proposição da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (1, 2, 3, 4, 5), introduzida por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964. Especificamente, a partir do formalismo proposto por Walter Kohn e Lu Jeu Sham em 1965, a DFT utiliza uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo capaz de incorporar todos os efeitos da interação*. Em princípio, a DFT é exata. Contudo, há a necessidade de aproximarmos os chamados funcionais de troca e correlação (XC) (6), que compõem o potencial efetivo utilizado no formalismo de Kohn e Sham†.

O estudo de sistemas unidimensionais (1D) tem contribuído de maneira significativa para o desenvolvimento da DFT, constituindo incríveis laboratórios teóricos, que visam o aperfeiçoamento de cálculos de estrutura eletrônica. Primeiro, pela simplicidade de implementação computacional (frente a sistemas tridimensionais). Segundo, apesar da

*Pelo desenvolvimento da DFT, Walter Kohn foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química em 1998.

†O termo de *troca* vem da teoria quântica, devido a antisimetrização da função de onda requerida pelo princípio da exclusão de Pauli; a *correlação* advém de correções para as aproximações das energias cinética e de interação.

simplicidade, por permitir o estudo de vínculos e comportamentos a serem satisfeitos pelos funcionais XC. Também, é importante observar que sistemas 1D podem ser aproximadamente considerados inclusive na perspectiva experimental, como ocorre em trabalhos envolvendo aplicações para $SrCuO_2$ (7) e Sr_2CuO_3 (8).

A fim de descrever a interação elétron-elétron em uma dimensão, dois tipos de expressões são mais comumente consideradas: soft-Coulomb e exponencial. Os funcionais XC disponíveis na literatura são limitados a escolhas fixas de parâmetros (α , A e κ) que caracterizam tais potenciais, como magnitude e decaimento assintótico. No entanto, a variação desses parâmetros pode ser utilizada para estudar a transição entre sistemas fracamente e fortemente interagentes (9), comportamento que continua não bem descrito pela imensa maioria dos funcionais de densidade, e tido, atualmente, como um dos grandes desafios da DFT (10). Assim, o principal objetivo deste trabalho refere-se à construção de uma aproximação XC precisa, que generalize as escolhas de parâmetros fixos para os potenciais soft-Coulomb e exponencial, e que seja capaz de descrever adequadamente situações marcadas por interações fracas e fortes. Uma forma de exemplificar o comportamento de interações fracas e fortes é ilustrada na Figura 1.1, em que consideramos elétrons armadilhados em vários poços de potenciais: as alturas das barreiras entre os poços controlam as interações entre os elétrons. Ou seja, em situações menos idealizadas, as geometrias dos sistemas aos quais os elétrons estão armadilhados (em um sólido, por exemplo) pode ser responsável pela diferenciação entre interações fracas ou fortes.

Sistemas unidimensionais pertencem a uma classe especial chamada de líquidos de Tomonaga-Luttinger (11, 12). Especificamente, em uma dimensão, elétrons possuem a intrigante propriedade de separar suas cargas e spins em entidades completamente independentes: os *chargons*, que possuem a carga, e os *spinons*, que incorporam apenas o spin eletrônico. Esse mecanismo, chamado de separação carga-spin, possui evidências de observações experimentais (7, 8, 13). Nesse sentido, utilizaremos aqui a chamada correção de separação carga-spin (SCSC) (14), que, basicamente, consiste em simular a manutenção de carga e spin juntos – seguindo o formalismo KS da DFT – ao custo da presença de *holons* (as antipartículas dos chargons). Apresentaremos uma investigação comparativa dos

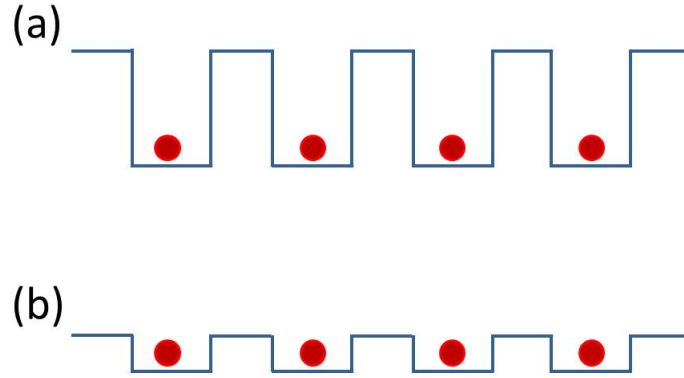


Figura 1.1 – Representação esquemática de elétrons aprisionados em poços de potenciais: da situação (a) para a (b) ocorre um incremento da interação eletrônica em virtude da redução das barreiras entre os poços.

potenciais de interação aplicados inicialmente apenas ao termo de troca da aproximação de densidade local (LDA). Após isso, formularemos uma proposta de funcional de correlação construído a partir da SCSC, buscando, através da variação dos parâmetros α , A e κ , a correta descrição da transição entre sistemas fracamente e fortemente interagentes. Em resumo, considerando elétrons confinados em uma dimensão e em potenciais externos do tipo harmônico, efetuaremos duas análises: (i) estudo das oscilações de densidade, cujas frequências devem ser alteradas diante da transição entre interações fracas e fortes; (ii) verificação da constância do mais alto auto-valor KS ocupado (ε_{HO}) em função de um número fracionário de elétrons, que constitui um vínculo exato a ser satisfeito por funcionais da densidade diante de quaisquer magnitudes de interação.

Em suma, a presente dissertação está assim organizada: no capítulo 2 descreveremos a DFT, abordando primeiramente a aproximação de Born-Oppenheimer, em seguida o teorema de Hohenberg-Kohn, e, finalmente, as equações de Kohn-Sham e a aproximação LDA. No capítulo 3 introduziremos os sistemas unidimensionais, abordando a separação carga-spin prevista pela teoria dos líquidos de Tomonaga-Luttinger, para então descrevermos a aproximação SCSC. Em seguida, apresentaremos os potenciais de interação que serão considerados neste trabalho. O capítulo 4 é dedicado aos resultados e discussões,

divididos em duas partes: *(i)* via solução exata do oscilador harmônico quântico, demonstraremos o comportamento das distribuições de densidade nos limites fracamente e fortemente interagentes, seguindo com a aplicação e análise da LDA e SCSC para os potenciais soft-Coulomb e exponencial, respectivamente; *(ii)* investigaremos a constância dos ε_{HO} proporcionada pela LDA e SCSC para os potenciais soft-Coulomb e exponencial.

2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi proposta por W. Kohn e P. Hohenberg na década de 60 do século passado, quando propuseram que a densidade eletrônica poderia ser utilizada como variável chave na descrição de sistemas quânticos de muitas partículas (1,2,3,4,5,15,16). Nesse sentido, pode-se dizer que a DFT é uma reformulação da mecânica quântica, baseando-se não em funções de onda, mas, sim, no conceito de densidade de probabilidade (2, 5, 15, 17).

A DFT busca descrever com precisão sistemas de muitos corpos (elétrons e núcleos), que constituem um dos principais desafios da mecânica quântica a ser tratada diretamente via equação de Schrödinger. Em princípio, o formalismo da DFT é exato, mas, no entanto, necessita de aproximações, devido a não conhecermos com exatidão os chamados funcionais de troca e correlação (XC). Sendo assim, a DFT busca boas aproximações para esses funcionais (18), como veremos nos próximos capítulos. Nesta dissertação desconsideraremos quaisquer efeitos temporais e relativísticos.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Começamos escrevendo a equação de Schrödinger para um sistema qualquer de N elétrons e M núcleos:

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

com \mathbf{r} sendo as posições dos elétrons e \mathbf{R} dos núcleos. Já o Hamiltoniano completo de muitos corpos é dado por:

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

sendo que m_Z e Z representam, respectivamente, a massa e carga dos núcleos; já m_e e e são a massa e carga dos elétrons. O primeiro termo da equação representa a energia cinética dos núcleos; o segundo termo, por sua vez, a energia cinética dos elétrons; o terceiro termo as interações núcleo-núcleo; o quarto termo a interação elétron-núcleo; o último termo representa a interação elétron-elétron.

Uma primeira aproximação foi dada ao verificar que as massas dos núcleos são muito maiores do que as massas dos elétrons. Nesse sentido, a aproximação de Born-Oppenheimer (19) consiste em separar o Hamiltoniano completo em duas partes, com dinâmicas aproximadamente desacopladas, de núcleos e elétrons (20). Assim, de acordo com a filosofia da aproximação de Born-Oppenheimer, é usual considerarmos apenas a parte eletrônica, com as posições dos núcleos mantidas como parâmetros fixos. Assim, a equação de Schrödinger é reescrita como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.3)$$

com o Hamiltoniano (2.2) sendo dado por:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.4)$$

Especificamente, nesta dissertação, consideraremos elétrons confinados em “armadilhas” harmônicas, sem a presença de núcleos. Desse modo, o terceiro termo da equação anterior será substituído pelo potencial externo da armadilha, conforme especificaremos na sequência.

2.2 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

Com base no artigo escrito originalmente por Hohenberg e Kohn em 1964 (1), a partir da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ (densidade de probabilidade) é possível obter de maneira exata a energia de um estado fundamental E_0 (18). O chamado teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o potencial externo, a menos de uma constante aditiva é um funcional único da densidade $n(\mathbf{r})$ (21). Podemos reescrever a equação (2.4) da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}, \quad (2.5)$$

com \hat{T} sendo o termo correspondente para a energia cinética, \hat{U}_{ee} representa a interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} representa a energia associada ao potencial externo ao qual o sistema eletrônico é submetido.

Para provar o teorema de Hohenberg-Kohn, vamos propor que dois potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} forneçam a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ no estado fundamental. Sendo assim, sejam dois Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' especificados por esses dois potenciais. Associando-os a duas funções de onda Ψ e Ψ' , teremos que

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle &= E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\ E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H} - \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ E'_0 &< E_0 - \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (2.6)$$

em que utilizamos a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle &= \int \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r d^3r_2 \dots d^3r_N \\ &= \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Lembrando, o sinal de desigualdade decorre do princípio variacional. Da mesma forma, obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle \\ E_0 &< E'_0 + \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Agora, somando as equações (2.6) e (2.8), teremos que

$$\begin{aligned} E'_0 + E_0 &< E_0 - \int n(\mathbf{r})[v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})]d^3r + E'_0 + \int n(\mathbf{r})[v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})]d^3r \\ E'_0 + E_0 &< E_0 + E'_0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Ou seja, obtemos uma contradição ao impor que os potenciais $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ e $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, diferentes por mais de um fator constante, produzam a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Isso é o que expressa o teorema de Hohenberg-Kohn, que a densidade $n(\mathbf{r})$ está vinculada diretamente ao potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, que, por sua vez, especifica completamente o sistema.

Agora sabemos que podemos especificar qualquer sistema quântico por meio da densidade eletrônica como variável chave. A próxima questão a ser apresentada diz respeito justamente a como implementar o formalismo da DFT. Walter Kohn e Lu Jeu Sham, em seu artigo de 1965 (2), propuseram uma alternativa de contornar a resolução da equação de Schrödinger de muitos corpos interagentes através de uma equação equivalente de partículas não interagentes, submetidas, no entanto, a um potencial efetivo que inclui os efeitos da interação, conforme descreveremos na sequência.

2.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Seja um sistema não interagente (NI) submetido a um potencial efetivo. A equação de Schrödinger correspondente será*:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma}^{\text{NI}} \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

com a densidade de probabilidade dada por:

$$n^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

*Neste trabalho, utilizaremos unidades atômicas, com $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

$f_{k\sigma}$ é o número de ocupação do orbital $k\sigma$, que, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, pode ter um número de preenchimento não-inteiro de $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$. σ indica as orientações possíveis de spin $\{\uparrow, \downarrow\}$.

Por outro lado, em um sistema eletrônico interagente, podemos escrever a equação da energia total da seguinte maneira:

$$E[n] = T[n] + U_{ee}[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.12)$$

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_X[n] + (T[n] - T_s[n] + U_{ee}[n] - E_H[n] - E_X[n]) + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.13)$$

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_X[n] + E_C[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.14)$$

em que $T_s[n]$ representa a energia cinética de elétrons não interagentes, $E_H[n]$ é a energia de Hartree, ou seja, uma aproximação clássica da energia de interação entre as partículas. $E_X[n]$ representa a energia de troca, que não têm análogo clássico, surgindo da antisimetização da função de onda em virtude do princípio de exclusão de Pauli. $E_C[n]$, por sua vez, é o termo da energia de correlação, que inclui todas as correções para as aproximações efetuadas nas energias cinética e de interação. É comum agrupar troca e correlação em um único termo, chamado de funcional de troca e correlação:

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n]. \quad (2.15)$$

Kohn e Sham propuseram uma minimização para a equação da energia total, com o objetivo de obter a distribuição da densidade do estado fundamental. Sendo assim, procedendo uma minimização funcional vinculada ao número total de elétrons $N = \int n(\mathbf{r}) d^3r$, temos que:

$$\frac{\delta (E[n] - \mu N)}{\delta n(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.16)$$

com μ sendo um multiplicador de Lagrange. Ou seja:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.17)$$

já que $V_{\text{ext}}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) d^3r$. Para o sistema não interagente, por sua vez, segue que:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.18)$$

Agora, igualando as equações (2.17) e (2.18), teremos a expressão para o potencial efetivo, dado por:

$$v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

com

$$v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de Hartree} \quad (2.20)$$

$$v_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de troca e correlação} \quad (2.21)$$

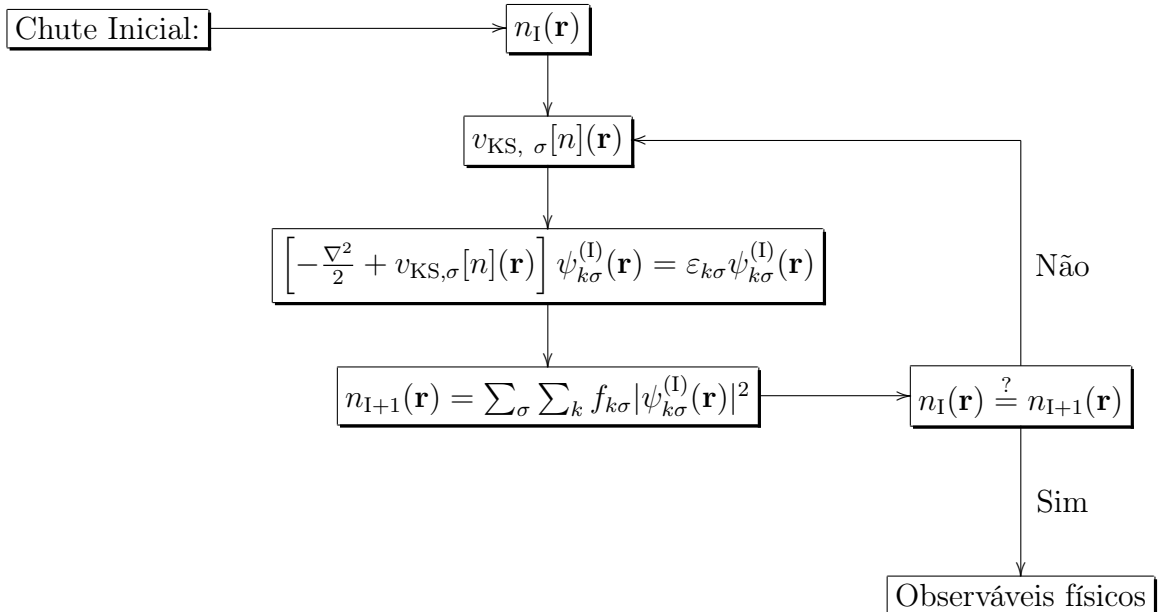
Finalmente, substituindo o potencial efetivo na equação (2.10), temos o que ficou conhecido como **equações de Kohn-Sham**:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

$$v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.24)$$

Desse modo, a partir de uma equação não interagente, é possível obter a mesma densidade do estado fundamental que obteríamos caso resolvêssemos a equação de Schrödinger para o sistema interagente. A equação de Kohn-Sham é resolvida via ciclo de autoconsistência, como demonstrado no esquema a seguir:



Como já havíamos mencionado anteriormente, em princípio a DFT é exata, mas como não sabemos quem são os potenciais de troca e correlação (XC) exatos, a DFT precisa de boas aproximações para esses funcionais. Comumente, uma das aproximações mais utilizadas para os funcionais XC é a *Aproximação da Densidade Local* (LDA), que descreveremos na próxima seção.

2.4 APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL

Inúmeras aproximações para o funcional XC surgiram na história do desenvolvimento da DFT que conhecemos hoje. Mas, sem sombra de dúvidas, a aproximação mais simples e, conseqüentemente, uma das mais utilizadas, é a que inicialmente foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 (1): a aproximação da densidade local (LDA). Esquematicamente, temos que

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}^{Hom}[n]|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r. \quad (2.25)$$

Em que $\epsilon_{XC}^{Hom}[n]$ representa a energia de troca e correlação por volume de um sistema homogêneo com densidade n . Uma representação esquemática da aproximação LDA é apresentada na Figura 2.1.

Apesar do grande sucesso dessa aproximação, é sabido que ela falha ao descrever alguns vínculos exatos, como a transição entre sistemas fracamente e fortemente interagentes (10), além da constância dos autovalores Kohn-Sham diante de cargas fracionárias (22), casos que serão especialmente analisados neste trabalho.

Aproximação da Densidade Local - LDA

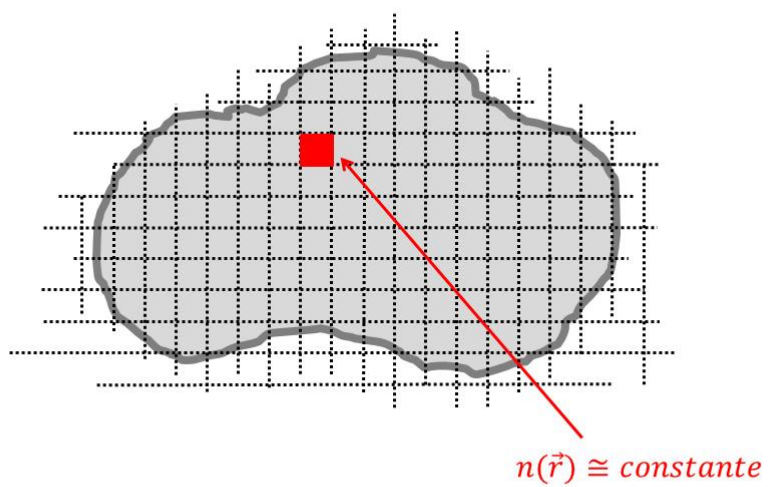


Figura 2.1 – Representação esquemática da aproximação da densidade local.

3 SISTEMAS UNIDIMENSIONAIS

Sistemas unidimensionais (1D) são incríveis laboratórios teóricos, visando o aperfeiçoamento de cálculos de estrutura eletrônica através da relativa simplicidade de implementação computacional. Especificamente, via DFT, sistemas 1D podem ser utilizados para investigar vínculos dos potenciais XC, como forma de gerar intuição sobre o que deve ser incorporado, por exemplo, em descrições tridimensionais.

O Hamiltoniano unidimensional aqui utilizado, com N elétrons interagentes e armadilhados em um potencial externo, é escrito como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_i^2} + v_{\text{ext}}(x_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N v_{\text{int}}(x_i, x_j). \quad (3.1)$$

O potencial externo v_{ext} adotado neste trabalho será do tipo harmônico, dado por:

$$v_{\text{ext}}(x) = \frac{1}{2} \omega^2 x^2. \quad (3.2)$$

Em uma dimensão, o potencial de interação, v_{int} , com elétrons nas posições x_i e x_j , é modelado conforme descreveremos na seção 3.2.

3.1 SEPARAÇÃO CARGA-SPIN

Sistemas unidimensionais pertencem a uma classe especial chamada de líquidos de Tomonaga-Luttinger (11, 12, 14, 23, 24). Segundo a teoria dos líquidos de Luttinger, o Hamiltoniano de sistemas 1D pode ser desacoplado em duas contribuições completamente separadas, uma contendo apenas o spin e outra a carga, ou seja:

$$\hat{H} = \hat{H}_\beta + \hat{H}_\rho, \quad (3.3)$$

no qual \hat{H}_β representa o termo contendo apenas a parte de spin e \hat{H}_ρ apenas a carga. Podemos reescrever esse hamiltoniano da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \quad (3.4)$$

em que o termo \hat{H}_0 representa o Hamiltoniano da energia cinética não interagente e o segundo termo \hat{H}_I inclui todos os efeitos da interação.

A ideia da separação carga-spin consiste em separar o elétron em duas entidades independentes, *spinons* contendo apenas a informação do spin e os *chargons*, contendo apenas as cargas dos elétrons (14,25,26). Esse mecanismo possui evidências de observações experimentais em aplicações para ligas de óxidos de cobre-estrôncio (7,8,13). Especificamente, utiliza-se a técnica de espectroscopia fotoelétrica, que consiste em incidir uma radiação sobre a amostra. Quando absorvem as energias dos fótons, a ejeção de elétrons deixa a presença de buracos (*holes*), com uma ramificação gerada na curva de energia, caracterizando a separação carga-spin. Em um sistema não interagente de Kohn-Sham (KS), por sua vez, temos que carga e spin se mantêm acoplados, fazendo com que abordagens convencionais como a LDA venham a falhar ao descrever sistemas fortemente interagentes (14).

De acordo com a ideia original (14) representada na Figura 3.1, propomos que os estados ocupados de um sistema de KS não interagente sejam construídos mantendo carga e spin juntos, ao custo da presença de holons (antipartículas dos chargons), cuja densidade é aqui especificada por $n^+(x)$. Desse modo, podemos reescrever o potencial de KS como sendo um funcional que depende de $n^{\text{KS}}(x)$ e $n^+(x)$, conforme expresso na equação a seguir:

$$v_{\text{KS}}^{\text{SCSC}}[n](x) = v_{\text{ext}}(x) + \frac{\delta \langle H_I \rangle}{\delta n^{\text{KS}}(x)} - \frac{\delta \langle H_I \rangle}{\delta n^+(x)}, \quad (3.5)$$

de tal modo que,

$$n^+(x) = \sum_{\sigma=\downarrow,\uparrow} \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} |\psi_{k\sigma}(x)|^2. \quad (3.6)$$

$\langle H_I \rangle$ rotula o valor esperado do termo de interação de \hat{H} , conforme propusemos na equação (3.4). Essa é a essência da chamada correção de separação carga-spin (SCSC). O fator

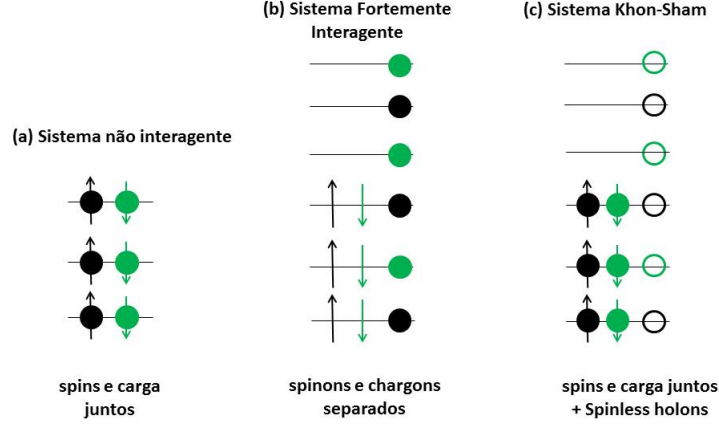


Figura 3.1 – Representação esquemática de ocupação dos níveis quânticos. (a) Sistema não interagente, com spin e cargas juntos. (b) Sistema fortemente interagente, contendo spin e cargas separados. (c) Sistema não interagente de KS, contendo spin e cargas juntos ao custo da presença de holons.

$1/2$ na equação (3.6) evita a dupla ocupação e, como os holons são as antipartículas da chargons, assumimos o sinal negativo no potencial de KS.

3.2 POTENCIAIS DE INTERAÇÃO E DE KOHN-SHAM

Nesta seção especificaremos os potenciais de interação a serem utilizados na equação (3.1). Em uma dimensão, o potencial soft-Coulomb é a aproximação mais comum (27, 28, 29). Como o nome já menciona, baseia-se no potencial Coulombiano, mas submetido a uma suavização α :

$$v_{\text{int}}(x_i, x_j) \equiv v_{\text{sC}}(x_i, x_j) = \frac{1}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + \alpha^2}}, \quad (3.7)$$

em que $x_i - x_j$ indica a separação elétron-elétron.

Uma alternativa para o potencial de interação soft-Coulomb é o chamado potencial de interação exponencial (27,30), dado por:

$$v_{\text{int}}(x_i, x_j) \equiv v_{\text{exp}}(x_i, x_j) = A e^{[-\kappa |x_i - x_j|]}, \quad (3.8)$$

em que os coeficientes κ e A são parâmetros que caracterizam a interação eletrônica, controlando o decaimento da exponencial e a interação local, respectivamente. Na Figura 3.2 apresentamos uma comparação entre os dois tipos de potencial de interação para escolhas arbitrárias dos parâmetros α , A e κ .

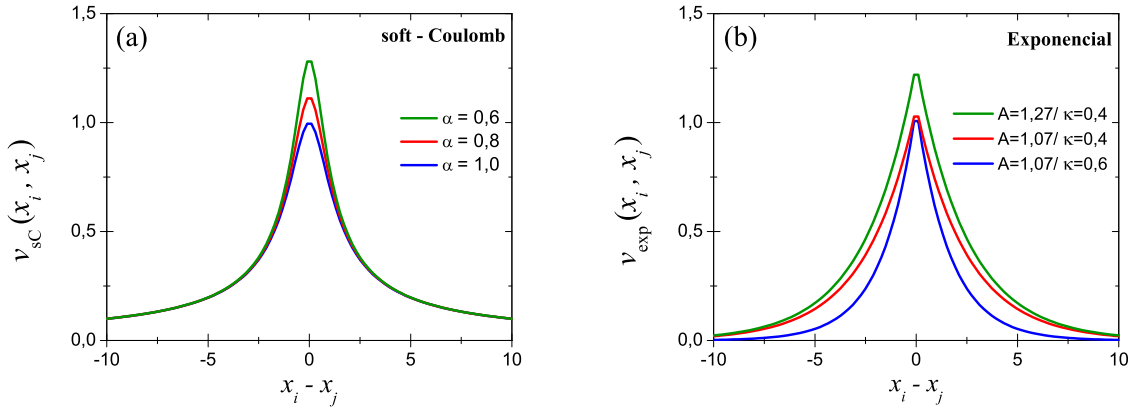


Figura 3.2 – Potenciais de interação unidimensionais definidos nas equações (3.7) e (3.8).

Trabalhos recentes têm construído potenciais XC apenas para parâmetros fixos α , A e κ , sem a possibilidade de variação. No entanto, como já mencionado por Helbig *et al.* (9), a variação desses parâmetros pode ser justamente utilizada para estudar a transição de sistemas fracamente para fortemente interagentes. Neste trabalho, no entanto, preferimos utilizar apenas as energias de troca, que possuem solução analítica, pois a rigor, teríamos que reconstruir as aproximações de correlação a fim de generalizar a dependência com os parâmetros dos potenciais. No caso da LDA, por exemplo, isso levaria à necessidade da solução numérica precisa de sistemas homogêneos, para quaisquer valores de α , A e κ . O complemento de correlação, conforme será descrito, será dado através da correção de separação carga-spin (SCSC).

De forma exata, a energia de troca é escrita da seguinte maneira:

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j=1}^{N_{\sigma}} \int \int \psi_{i\sigma}^*(x') \psi_{i\sigma}(x) v_{\text{ee}}(x - x') \psi_{j\sigma}^*(x') \psi_{j\sigma}(x) dx dx', \quad (3.9)$$

em que termo $v_{ee}(x - x')$ representa justamente os potenciais de interação do tipo soft-Coulomb ou exponencial. Seguindo a definição da equação (2.25), a energia de troca LDA aproximada, por sua vez, é escrita como:

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = \int \epsilon_X^{\text{Hom}}[n(x)] dx, \quad (3.10)$$

ou seja, precisamos apenas da solução da equação (3.9) para sistemas homogêneos. O potencial de troca LDA (xLDA), então, será escrito como:

$$v_X^{\text{LDA}}[n](x) = \frac{\delta E_X^{\text{LDA}}[n(x)]}{\delta n(x)}. \quad (3.11)$$

Para o potencial de interação **soft-coulomb**, conforme demonstrado no apêndice A, a expressão é dada por:

$$\begin{aligned} v_{\text{xLDA}}^{\text{sC}}[n](x) = & -n(x) \int_0^\infty \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt{y^2 + \left(\frac{\pi n(x) \alpha}{2}\right)^2}} dy \\ & + \frac{\pi^2 \alpha^2}{8} n(x)^3 \int_0^\infty \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt{y^2 + \left(\frac{\pi n(x) \alpha}{2}\right)^{\frac{3}{2}}}} dy, \end{aligned} \quad (3.12)$$

com as integrais sendo implementadas numericamente nos códigos computacionais. Para o potencial de interação do tipo **exponencial**, cuja derivação pode ser encontrada no apêndice B, teremos que:

$$v_{\text{xLDA}}^{\text{exp}}[n](x) = -\frac{A}{\pi} \arctan\left(\frac{\pi n(x)}{\kappa}\right). \quad (3.13)$$

Esse potencial de interação pode ser uma alternativa viável em comparação ao potencial do tipo soft-Coulomb, uma vez que é de mais fácil implementação computacional.

Assim, por fim, podemos escrever a equação para o potencial de Kohn-Sham para a xLDA unidimensional, seja soft-Coulomb ou exponencial:

$$v_{\text{xLDA}}^{\text{KS}}[n](x) = v_{\text{ext}}(x) + v_{\text{H}}^{\text{sC/exp}}[n](x) + v_{\text{xLDA}}^{\text{sC/exp}}[n](x). \quad (3.14)$$

O potencial de Hartree, $v_{\text{H}}[n](x)$, é obtido a partir da energia de Hartree, que, por sua vez, é dada por:

$$E_{\text{H}}[n] = \frac{1}{2} \int \int v_{ee}(x - x') n(x) n(x') dx dx'. \quad (3.15)$$

Assim:

$$v_H[n](x) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(x)} = \int v_{ee}(x - x') n(x') dx', \quad (3.16)$$

com $v_{ee}(x - x')$ também indicando os potenciais de interação do tipo soft-Coulomb ou exponencial.

Do mesmo modo que para a xLDA, escrevemos a SCSC da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} v_{KS}^{SCSC/xLDA}[n](x) = & v_{\text{ext}}(x) + v_H^{\text{SC/exp}}[n](x) + v_{xLDA}^{\text{SC/exp}}[n](x) \\ & - v_H^{\text{SC/exp}}[n^+](x) - v_{xLDA}^{\text{SC/exp}}[n^+](x). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Perceba que podemos interpretar a soma dos três últimos termos da equação anterior como a *nossa proposta* para o funcional de troca e correlação. Ou seja, a equação (3.17) pode ser reescrita como:

$$v_{KS}^{SCSC/xLDA}[n](x) \equiv v_{\text{ext}}(x) + v_H^{\text{SC/exp}}[n](x) + v_{XC}^{\text{SC/exp}}[n](x). \quad (3.18)$$

O potencial SCSC/xLDA da equação (3.18) não é um funcional derivado de um funcional de energia XC conhecido, isto é, trata-se de uma correção direta para o potencial KS. Apesar disso, a utilização de potenciais como “sementes” tem sido considerada uma rota promissora para novos desenvolvimentos na DFT (31,32,33,34,35). Também, vale destacar que a nossa proposta de funcional XC permite *quaisquer* escolhas para os parâmetros α , A e κ , quase que sem aumento de incremento computacional, e *sem* a necessidade de construir novos funcionais de correlação. Um outro aspecto importante, que gerou muitos trabalhos nas últimas décadas de desenvolvimento da DFT, é que o potencial SCSC da equação (3.18) é *livre* do chamado erro de auto-interação (36,37,38,39,40): diferente do que ocorre com a maioria dos potenciais KS, em uma situação monoelétrica ($N = 1$) a equação (3.18) será *exata*, prevendo apenas a contribuição do potencial externo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos um estudo sistemático comparativo dos potenciais de interação do tipo soft-Coulomb e exponencial, buscando a correta descrição da transição entre sistemas fracamente e fortemente interagentes, via formalismo KS da DFT. Em síntese, procederemos dois tipos de análise: *(i)* estudo das oscilações de densidade provenientes de sistemas com elétrons armadilhados em potenciais externos do tipo harmônico; *(ii)* verificação da constância do mais alto ocupado auto-valor KS (ε_{HO}) em função de um número de elétrons fracionários, igualmente confinados em potenciais harmônicos.

Como base no que acabamos de propor, especificamente em relação à primeira análise, podemos colocar a seguinte pergunta: como esperamos que se comporte a densidade eletrônica de sistemas fracamente e fortemente interagentes? Essa é uma pergunta que responderemos na próxima seção, a partir de soluções analíticas do Oscilador Harmônico Quântico.

4.1 PERFIS DE DENSIDADE

4.1.1 Oscilador Harmônico Quântico Unidimensional

As oscilações de Friedel (FO) são oscilações da densidade eletrônica que aparecem em sistemas não homogêneos (41), emergindo como ferramenta no estudo de sistemas de muitos corpos (42, 43, 44, 45, 46). Particularmente em uma dimensão, as FO podem

ser utilizadas como uma ferramenta para identificar a transição do regime fracamente para o fortemente interagente: é sabido que o aumento da interação eletrônica é acompanhado por um aumento nas frequências das FO, cujo valor é conhecido por passar de $2k_F$ (fracamente) para $4k_F$ (fortemente interagente). Utilizando os modelos de interação soft-Coulomb e exponencial, investigaremos se os potenciais de troca LDA (xLDA), assim como as aproximações SCSC associadas, são capazes de descrever a transição de $2k_F \rightarrow 4k_F$ – via alteração dos parâmetros α , A e κ . Deve-se enfatizar que os funcionais de densidade geralmente não são capazes de produzir tal transição, nem os mais precisos que a LDA. Um dos poucos exemplos bem sucedidos é o funcional SCE publicado recentemente (47, 48), que, no entanto, não utiliza o formalismo de separação carga-spin nem os potenciais de interação soft-Coulomb ou exponencial.

Dois limites são bem conhecidos: (a) o caso não interagente, quando $\alpha \rightarrow \infty$ e $A \rightarrow 0$, cuja solução analítica é trivial; (b) o caso fortemente interagente, para o qual $\alpha \rightarrow 0$, $A \rightarrow \infty$ e $\kappa \rightarrow 0$. O segundo caso também pode ser tratado analiticamente: sabe-se que elétrons fortemente interagentes se comportam como cargas “sem spin” não interagentes, com ocupação de orbital igual a um (mesmo que tenhamos $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$ elétrons) (49, 50). O Hamiltoniano para o oscilador harmônico quântico unidimensional não interagente é expresso da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}\omega^2 x^2, \quad (4.1)$$

com a função de onda dada por (51):

$$\psi_v(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\omega x^2}{2}} H_v(\sqrt{\omega} x), \quad (4.2)$$

em que v representa o número quântico vibracional e H_v são os Polinômios de Hermite, cujos alguns valores são dados por:

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1; \\ H_1(x) &= 2x; \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2; \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Diante disso, no **limite não interagente**, a distribuição de densidade de um caso com $N = 4$ elétrons (com $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$) – no estado fundamental – será dada por:

$$\begin{aligned} n^{\text{NI}}(x) &= 2|\psi_{v=0}(x)|^2 + 2|\psi_{v=1}(x)|^2 \\ n^{\text{NI}}(x) &= 2\left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\omega x^2} + \frac{2}{2}\left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\omega x^2} 4\omega x^2 \\ n^{\text{NI}}(x) &= 2\left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\omega x^2} [1 + 2\omega x^2]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Já para o **limite fortemente interagente** (SI^*), a distribuição de densidade, também no estado fundamental, adquire o seguinte formato:

$$\begin{aligned} n^{\text{SI}}(x) &= |\psi_{v=0}(x)|^2 + |\psi_{v=1}(x)|^2 + |\psi_{v=2}(x)|^2 + |\psi_{v=3}(x)|^2 \\ n^{\text{SI}}(x) &= \left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\omega x^2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} 4\omega x^2 + \frac{1}{8} [16\omega^2 x^4 + 4 - 16\omega x^2] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{48} [64 \omega^3 x^6 + 144 \omega x^2 - 192 \omega^2 x^4] \right\} \\ n^{\text{SI}}(x) &= \left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\omega x^2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} + 3\omega x^2 - 2\omega^2 x^4 + \frac{4}{3} \omega^3 x^6 \right\} \\ n^{\text{SI}}(x) &= \frac{3}{2} \left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\omega x^2} \left\{ 1 + 2\omega x^2 - \frac{4}{3} \omega^2 x^4 + \frac{8}{9} \omega^3 x^6 \right\}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Na Figura 4.1 apresentamos as curvas para ambos os casos. Especificamente, observamos a mencionada mudança na frequência das oscilações de Friedel, com a presença de dois picos ($2k_F$) no limite não interagente e quatro picos ($4k_F$) na situação fortemente interagente. O último caso é uma assinatura de interação forte, evidenciando uma justificativa física para termos construído a equação (4.5) da maneira que fizemos: no estado fundamental, a presença dos quatro picos bem definidos indica elétrons o mais afastados possível, em virtude da interação forte.

Portanto, agora sabemos como deverá ser o comportamento para a distribuição da densidade nos dois limites. Na próxima subseção faremos um comparativo para a transição de interação via potencial de interação soft-Coulomb.

*do inglês *Strongly Interacting*.

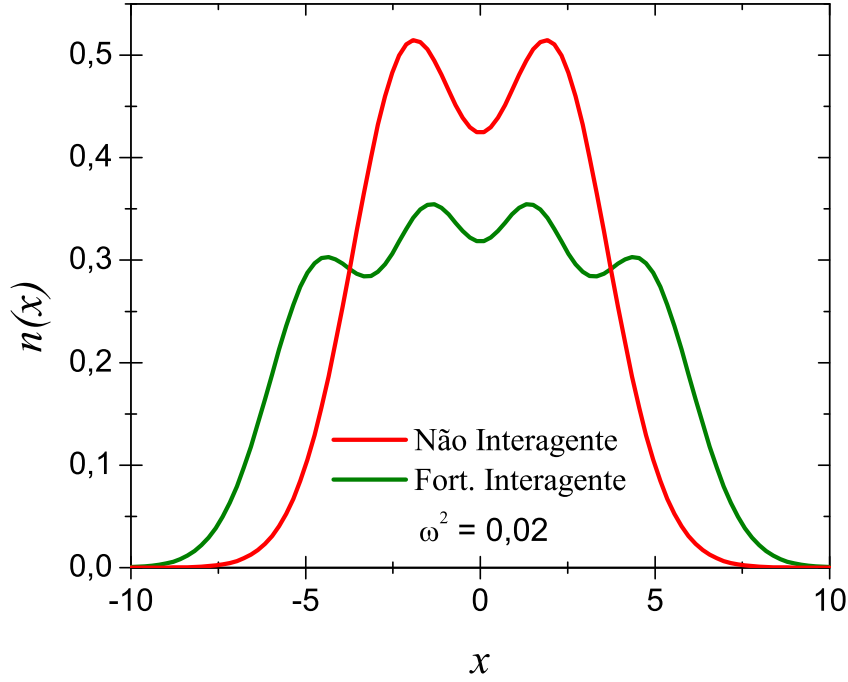


Figura 4.1 – Oscilador Harmônico Quântico 1D nos limites não interagente e fortemente interagente

4.1.2 Potencial Soft-Coulomb

Nesta subseção, utilizando como referência as mesmas condições da seção anterior, porém, via abordagem Kohn-Sham da DFT, investigaremos o desempenho das aproximações xLDA e SCSC no contexto da interação do tipo soft-Coulomb. Inicialmente, manteremos ω constante e variaremos α . Em seguida faremos o oposto, visto que uma alteração de ω também simula uma variação da correlação eletrônica: um menor valor de ω torna o sistema mais “diluído”, levando, conseqüentemente, a um sistema mais correlacionado. Os resultados para a distribuição da densidade são apresentados na Figura 4.2.

Como podemos perceber, para a aproximação xLDA, ao mantermos ω constante e variarmos α , fica visível que ela é capaz de descrever com precisão sistemas fracamente interagentes ($2k_F$), falhando, no entanto, ao descrever interações fortes ($4k_F$). Ou seja, não percebemos a transição de dois picos para quatro picos. Já a abordagem SCSC asso-

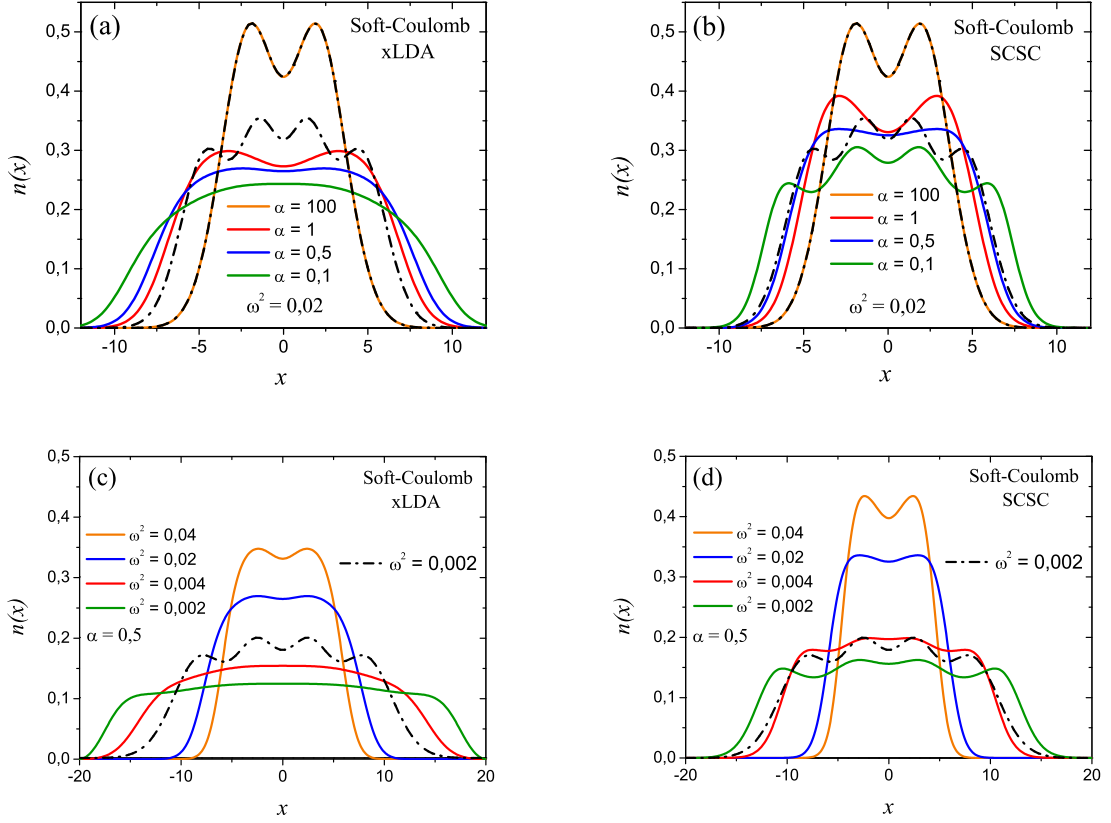


Figura 4.2 – Potencial de interação tipo soft-Coulomb, nas aproximações xLDA e SCSC, aplicadas a sistemas 1D com 4 elétrons ($N_{\downarrow} = N_{\uparrow}$) confinados em um potencial harmônico. Os parâmetros α e ω são definidos nas equações (3.7) e (4.1), respectivamente. (a) e (b) Mantemos ω constante e variamos α , comparando com as soluções analíticas da Figura 4.1. (c) e (d) Mantemos α constante e variamos ω , comparando apenas com uma solução do caso fortemente interagente (linhas tracejadas).

ciada, por outro lado, demonstra-se eficaz em descrever a transição de $2k_F \rightarrow 4k_F$. Como próximo passo, mantemos α constante e variamos ω . Mais uma vez, apenas a SCSC é capaz de descrever a transição. Na Figura 4.2 (c) vale destacar um comportamento conhecido da LDA: na medida em que ω é reduzido, os elétrons tendem a ser excessivamente deslocalizados, o que é conhecido como *erro de deslocalização* (10).

Na próxima subseção, realizaremos uma investigação semelhante a efetuada aqui, porém, via potencial de interação do tipo exponencial.

4.1.3 Potencial Exponencial

O potencial de interação exponencial apresenta dois parâmetros ajustáveis, A e κ , conforme definidos na equação (3.8). Assim, através apenas da variação desses parâmetros, além de ω , investigaremos como eles interferem na transição de sistemas fracamente para fortemente interagentes. Os resultados são apresentados na Figura 4.3, para as abordagens xLDA e SCSC.

Não muito diferente dos resultados da seção anterior, observamos que a xLDA não é capaz de reproduzir satisfatoriamente a transição de sistemas fracamente para fortemente interagentes. Já a SCSC, mais uma vez, é capaz de reproduzir ambas as situações, com uma nítida transição de dois para quatro picos em função do incremento de A e redução de κ ou ω , sempre com dois parâmetros mantidos constantes. Como observação adicional, podemos citar o fato de, diferentemente da seção anterior, não reproduzirmos com precisão as curvas fracamente interagentes analíticas. Na verdade, bastaria reajustar os valores dos parâmetros para conseguir tal reprodução. No entanto, esse não é o nosso objetivo aqui, e sim verificar a transição $2k_F \rightarrow 4k_F$.

Na próxima seção realizaremos uma nova investigação, buscando verificar o vínculo da constância do mais alto ocupado autovalor Kohn-Sham diante de um hipotético número fracionário de elétrons.

4.2 MAIS ALTO OCUPADO ORBITAL KOHN-SHAM

Uma alternativa para averiguarmos a precisão das aproximações aqui adotadas consiste em analisar a constância dos mais altos autovalores KS ocupados (ε_{HO}), obtida através da

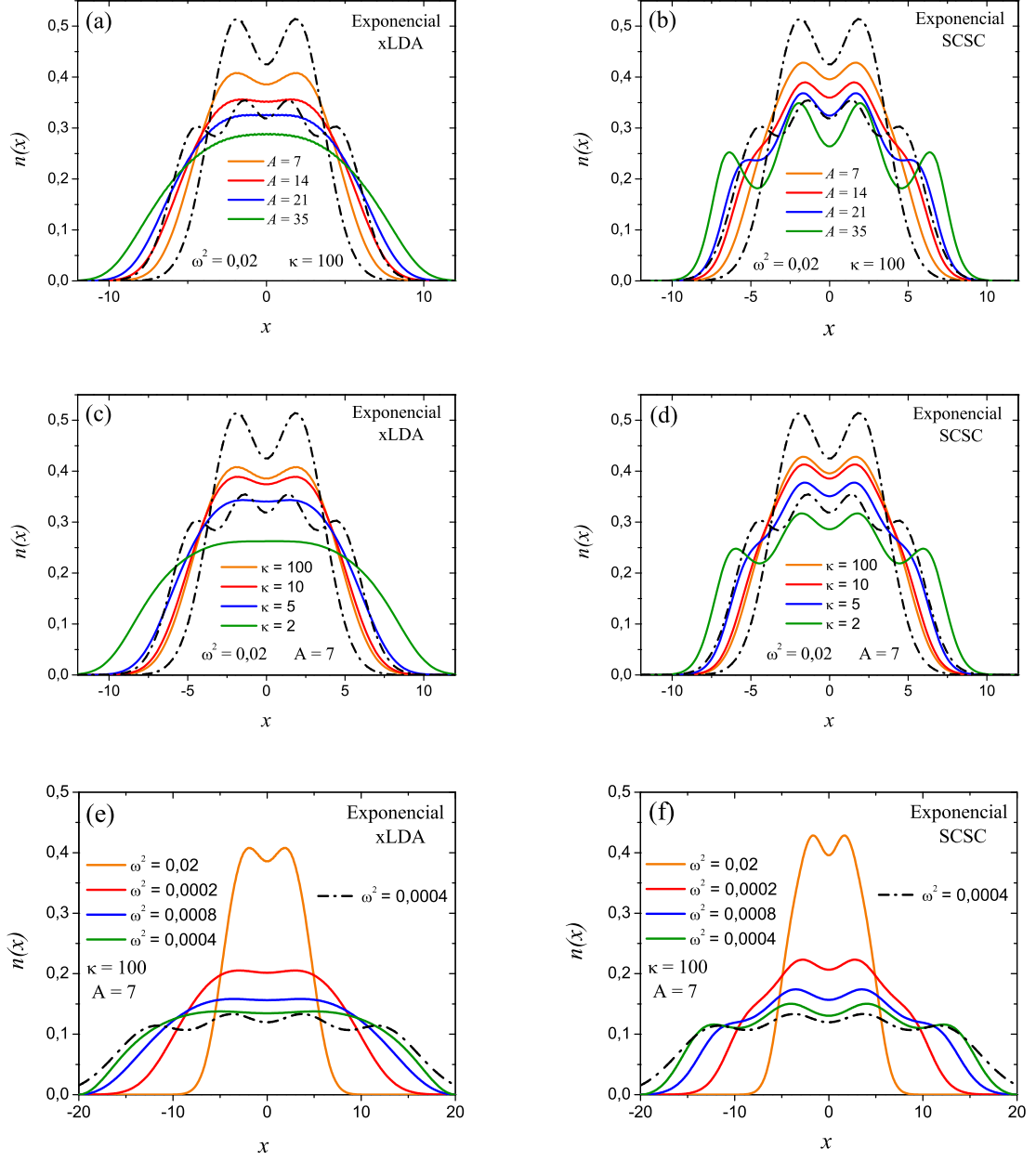


Figura 4.3 – Análogo ao apresentado na Figura anterior, porém, para o potencial de interação do tipo exponencial. (a), (b) Mantendo ω e κ constantes e variando A ; (c), (d) mantendo ω e A constantes e variando κ ; (e), (f) mantendo κ e A constantes e variando ω .

relação da energia total (E_N) em função de um número de elétrons (N) fracionários (52, 53). Elétrons fracionários não existem em sistemas reais, mas, no entanto, são largamente empregados como teste de vínculos exatos. No caso de elétrons fracionários, a densidade é dada pela seguinte equação:

$$n(x) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{k=1}^N f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(x)|^2, \quad (4.6)$$

com $0 < f_{k\sigma} < 1$ sendo o número de ocupação do orbital $k\sigma$ e $\psi_{k\sigma}(x)$ os orbitais KS. Podemos expressar E_N em termos de f_k e ψ_k da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} E_N[n] &= T_s[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] + \int v_{\text{ext}}(x) n(x) dx \\ &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_k f_{k\sigma} \left\langle \psi_{k\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{k\sigma} \right\rangle + E_H[n] + E_{XC}[n] + \int v_{\text{ext}}(x) n(x) dx. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Fazendo uma derivada funcional e utilizando a regra da cadeia, obtemos o conhecido teorema de Janak (52):

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_N}{\delta f_{k\sigma}} &= \left\langle \psi_{k\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{k\sigma} \right\rangle \\ &\quad + \int \frac{\delta}{\delta n(x)} \left\{ E_H[n] + E_{XC}[n] + \int v_{\text{ext}}(x) n(x) dx \right\} \frac{\delta n(x)}{\delta f_{k\sigma}} dx \\ &= \left\langle \psi_{k\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{k\sigma} \right\rangle + \int \psi_{k\sigma}^*(x) v_{\text{KS}}(x) \psi_{k\sigma}(x) dx \\ &= \varepsilon_{k\sigma}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Uma vez que,

$$N = \sum_{k\sigma} f_{k\sigma}, \quad (4.9)$$

e, permitindo números de elétrons não inteiros ($0 \leq f_{\text{HO}} \leq 1$) apenas para o orbital mais alto ocupado (HO), com todos os demais tendo ocupação igual a um ($f_{k\sigma} = 1$), teremos que (54):

$$\frac{\delta E_N}{\delta N} = \varepsilon_{\text{HO}} = \text{constante}. \quad (4.10)$$

Convém destacar que os autovalores KS de mais alta energia possuem um significado físico muito útil: são iguais ao negativo do potencial de ionização, conforme demonstrado no teorema de Koopmans (55, 56). Além disso, a equação anterior fornece um vínculo exato a ser satisfeito por funcionais da densidade, ou seja, a constância de ε_{HO} diante de hipotéticas cargas fracionárias para *quaisquer* magnitudes de interação.

Os sistemas aqui adotados inicialmente começarão contendo três elétrons, seguindo um preenchimento fracionário até atingir um total quatro elétrons (sempre com $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$). Em todos os casos, consideraremos o mesmo potencial externo v_{ext} do tipo harmônico adotado na seção anterior. Na Figura 4.4 apresentamos a comparação para as aproximações xLDA e SCSC, obtidas via interação soft-Coulomb. Através da comparação direta entre as

aproximações, observamos, seja através da variação do parâmetro ω ou α , uma melhor constância proporcionada pela SCSC em comparação com a xLDA.

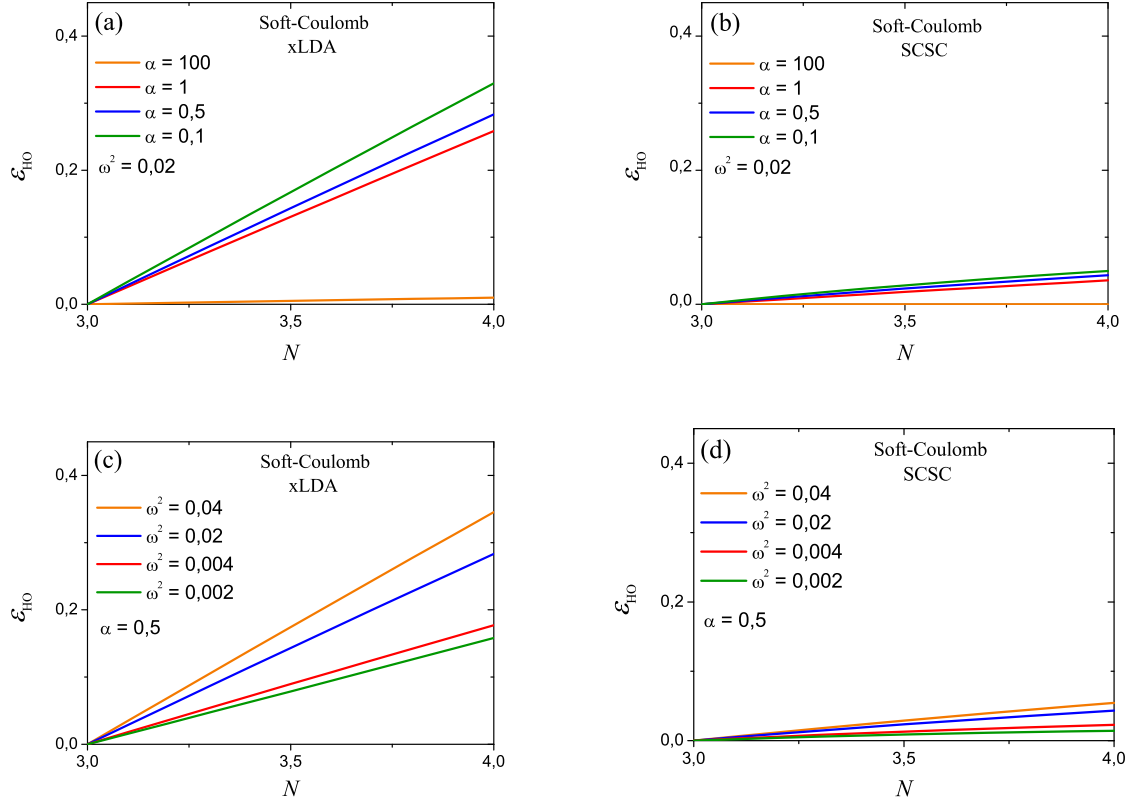


Figura 4.4 – Sistemas 1D com ε_{HO} em função N fracionários para o potencial de interação do tipo soft-Coulomb. Em relação aos valores originais, convém observar que todos os valores apresentados foram subtraídos de um fator constante, tornando $\varepsilon_{\text{HO}} = 0$ para $N = 3,0$.

Conforme apresentado na Figura 4.5, para o potencial de interação exponencial, sempre mantendo dois parâmetros fixos, também observamos uma significativa constância proporcionada pela SCSC, deixando evidente que independente do potencial de interação adotado aqui, seja ele o soft-Coulomb ou exponencial, percebemos uma maior precisão através da utilização da aproximação SCSC.

Com a variação dos parâmetros α , A e κ observamos um comportamento previsto, ou seja, na medida que aumentamos a interação no sistema analisado, os funcionais XC se tornam mais imprecisos. Em contrapartida, com a variação do parâmetro ω obtivemos um comportamento diferente. Podemos sugerir como hipótese de explicação a maneira como a LDA é construída, baseando-se em sistemas homogêneos como aproximação para descrever sistemas não-homogêneos. Assim, conforme o sistema fica mais diluído, ele se

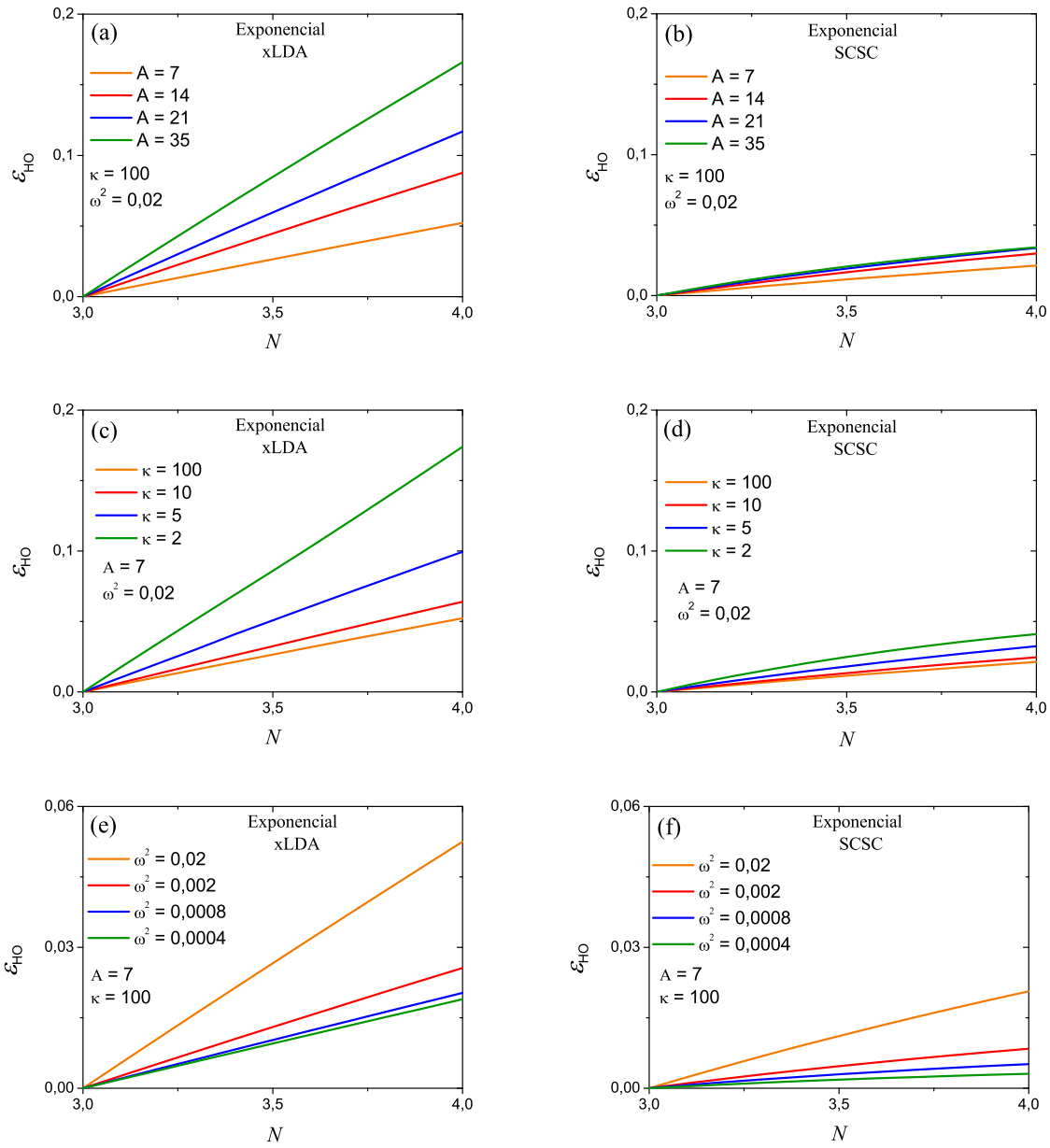


Figura 4.5 – Análogo ao apresentado na Figura anterior, porém, para o potencial de interação do tipo exponencial.

assemelha cada vez mais a um sistema homogêneo, tornando a descrição mais precisa.

5 CONCLUSÕES

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é hoje uma das principais ferramentas utilizadas na descrição da estrutura eletrônica da matéria. A popularização da DFT ocorreu por meio da formulação de Kohn e Sham (KS), tal que o estudo de sistemas unidimensionais (1D), como laboratórios teóricos que são, tem contribuído de maneira significativa para o desenvolvimento da DFT. Os sistemas unidimensionais pertencem a uma classe especial de líquidos de Tomonaga-Luttinger.

A fim de descrever a interação elétron-elétron em 1D, dois tipos de expressões são mais comumente consideradas: soft-Coulomb e exponencial. Os funcionais de troca e correlação (XC) disponíveis na literatura são limitados a escolhas fixas dos parâmetros α , A e κ , que descrevem esses dois tipos de potenciais de interação. No entanto, a variação desses parâmetros pode ser utilizada para estudar a transição entre sistemas fracamente e fortemente interagentes.

Descrever sistemas fortemente interagentes é atualmente um dos grandes desafios modernos da DFT. Especificamente, o presente trabalho visou dar uma contribuição para esse desafio, utilizando-se de uma alternativa que mantivesse livre a escolha dos parâmetros de interação. Especificamente, utilizamos a ideia da correção separação carga-spin (SCSC) para construir potenciais XC “generalizados”.

Nesse sentido, especificamente, apresentamos um estudo sistemático comparativo dos potenciais de interação do tipo soft-Coulomb e exponencial, para a aproximação da densidade local do termo de troca (xLDA) e SCSC. Como sistemas modelos, consideramos elétrons armadilhados em potenciais externos harmônicos, verificando, em um primeiro momento, as curvas para as oscilações de densidade. Em um segundo momento, verificou-se a constância do mais alto ocupado autovalor Kohn-Sham (ϵ_{HO}) em função de um número de elétrons fracionários.

Para as oscilações de densidade, observamos que a xLDA não é capaz de reprodu-

zir satisfatoriamente a transição de sistemas fracamente para fortemente interagentes, não descrevendo a transição de frequências de $2k_F \rightarrow 4k_F$. Em contrapartida, a SCSC foi capaz de reproduzir com relativa precisão ambas as situações. O estudo de sistemas com cargas fracionárias, por sua vez, possibilitou observarmos uma significativa constância proporcionada pela SCSC, deixando evidente que independente do potencial de interação adotado, seja ele o soft-Coulomb ou exponencial, percebemos que os vínculos exatos dos funcionais XC tendem a ser mais bem descritos através da utilização da aproximação SCSC. Como perspectiva de trabalhos futuros, podemos pensar na aplicação da SCSC a outros tipos de potências de interação e em sistemas mais complexos (como, por exemplo, em modelos de átomos e moléculas 1D). Também, podemos considerar a aplicação da aproximação SCSC a funcionais LDA que incorporem explicitamente a correlação eletrônica (além, portanto, da xLDA), já generalizados como função dos parâmetros α , A e κ .

REFERÊNCIAS

- 1 HOHENBERG, P; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas**. Physical Review, v. 136, p. 864-871, 1964.

- 2 KOHN, W.; SHAM, L. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. Physical Review, v. 140, 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, p. 062201, 2005.

- 6 CAPELLE, K. **A bird’s-eye view of density-functional theory**. Brazilian Journal of Physics, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.

- 7 KIM, B. J.; KOH, H.; ROTENBERG, E.; OH, S. -J.; EISAKI, H.; MOTOYAMA, N.; UCHIDA, S.; TOHYAMA, T.; MAEKAWA, S.; SHEN, Z. -X.; KIM, C. **Distinct spinon and holon dispersions in photoemission spectral functions from one-dimensional $SrCuO_2$** . Nature Physics, v. 2, p. 397-401, 2006.

- 8 SCHLAPPA, J.; WOHLFELD, K.; ZHOU, K. J.; MOURIGAL, M.; HAVERKORT, M. W.; STROCOV, V. N.; HOZOL, L.; MONNEY, C.; NISHIMOTO, S.; SINGH, S.; REVCOLEVSCHI, A.; CAUX, J. -S.; PATTHEY, L.; RØNNOW, H. M.; VAN DEN BRINK, J.; SCHIMITT, T. **Spin-orbital separation in the quasi-one-dimensional Mott insulator Sr_2CuO_3** . Nature, v. 485, p. 82-85, 2012.

- 9 HELBIG, N. ; FUKS, J. I.; CASULA, M.; VERSTRAETE, M. J.; MARQUES, M. A. L.; TOKATLY, I. V.; RUBIO, A. **Density functional theory beyond the linear regime: Validating an adiabatic local density approximation.** Physical Review A, v. 83, p. 032503, 2011.
- 10 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P; YANG, W. **Challenges For Density Functional Theory.** Chemical Reviews, v. 112, p. 289-320, 2012.
- 11 TOMONAGA, S. **Remarks on Bloch's Method of Sound Waves applied to Many-Fermion Problems.** Progress of Theoretical Physics, v.5, p. 544-569, 1950.
- 12 LUTTINGER, J. M. **An Exactly Soluble Model of a Many-Fermion System.** Journal of Mathematical Physics, v. 4, n. 9, p. 1154-1162, 1963.
- 13 JOMPOL, Y.; FORD, C. J. B.; GRIFFITHS, J. P.; FARRER, I.; JONES, G. A. C.; ANDERSON, D.; RITCHIE, D. A.; SILK, T.W.; SCHOFIELD, A. J. **Probing Spin-Charge Separation in a Tomonaga-Luttinger Liquid.** Science, v. 325, p. 597-601, 2009.
- 14 VIEIRA, D. **Spin-independent V-representability of Wigner crystal oscillations in one-dimensional Hubbard chains: The role of spin-charge separation.** Physical Review B, v. 86, p. 075132, 2012.
- 15 MIGUEL, A. M. **O Que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade?.** Gazeta de Física, v.29, n. 4, p. 10-15, 2006.
- 16 PARR, R.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules.** New York: Oxford University Press, ISBN 0-19-504279-4, p. 352, 1989.
- 17 BENTO, M. E. **Funcionais Orbitais: Investigação de Estratégias de Implementação no Contexto da Formulação Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade.** Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.
- 18 VIEIRA, D. **Estudo das Oscilações de Friedel em Modelos de Metais Unidimensionais.** Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2006.

- 19 BORN, M; OPPENHEIMER, R. **Zur quantentheorie der molekeln.** Annals of Physics, v. 84, n. 4, p. 457-484, 1927.
- 20 CLAVERIE, P.; DINER, S. **The concept of molecular structure in quantum theory: Interpretation problems.** Israel Journal of Chemistry, v. 19, p. 54, 1980.
- 21 DUARTE, H. A. **Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas.** Química Nova, São Paulo , v. 24, n. 4, p. 501-508, 2001.
- 22 VIEIRA, D. **Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos.** Tese (Doutorado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 23 HALDANE, F. D. M. **‘Luttinger liquid theory’ of one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas.** Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 14, n. 19, p. 2585-2609, 1981.
- 24 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, p. 146402, 2003.
- 25 VIEIRA, D. **Strong Correlations in Density-Functional Theory: A Model of Spin-Charge and Spin-Orbital Separations.** Journal of Chemical Theory and Computation, v. 10, p. 3641-3646, 2014.
- 26 JOMPOL, Y.; FORD, C. J. B.; GRIFFITHS, J. P.; FARRER, I.; JONES, G. A. C.; ANDERSON, D.; RITCHIE, D. A.; SILK, T. W.; SCHOFIELD, A. J. **Probing Spin-Charge Separation in a Tomonaga-Luttinger Liquid.** Science, v. 325, p. 597-601, 2009.
- 27 BAKER, T. E.; STOUDENMIRE, E. M.; WAGNER, L. O.; BURKE, K.; WHITE, S. R. **One Dimensional Mimicking of Electronic Structure: The Case for Exponentials.** Physical Review B, v. 91, p. 235141, 2015.

- 28 EBERLY, J. H.; SU, Q.; JAVANAINEM, J. **High-order harmonic production in multiphoton ionization.** Journal of the Optical Society of America B, v. 6, p. 1289-1298, 1989.
- 29 WAGNER, L. O.; STAUDENMIRE, E. M.; BURKEAB, K.; WHITE, Steven R. **Reference electronic structure calculations in one dimension.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, p. 8581-8590, 2012.
- 30 ELLIOTT, P.; CANGI, A.; PITTALI, S.; GROSS, E. K. U.; BURKE, K. **Almost exact exchange at almost no computational cost in electronic structure.** Physical Review A, v. 92, p. 022513, 2015.
- 31 KAROLEWSKI, A.; ARMIENTO, R.; KÜMMEL, S. **Polarizabilities of Polyacetylene from a Field-Counteracting Semilocal Functional.** Journal of Chemical Theory and Computation, v. 5, n. 4, p. 712-718, 2009.
- 32 OLIVEIRA, M. J. T.; RÄSÄNEM, E.; PITTALIS, S.; MARQUES, M. A. L. **Toward an All-Around Semilocal Potential for Electronic Exchange.** Journal of Chemical Theory and Computation, v. 6, n. 12, p. 3664-3670, 2010.
- 33 BOGUSLAWSKI, K.; JACOB, C. R.; REIHER, M. **Optimized unrestricted Kohn-Sham potentials from ab initio spin densities.** The Journal of Chemical Physics, v. 138, p. 044111, 2013.
- 34 GAIDUK, A. P.; STAROVEROV, V. N. **A generalized gradient approximation for exchange derived from the model potential of van Leeuwen and Baerends.** The Journal of Chemical Physics, v. 136, p. 064116, 2012.
- 35 ELKIND, P. D.; STAROVEROV, V. N. **Energy expressions for Kohn-Sham potentials and their relation to the Slater-Janak theorem.** The Journal of Chemical Physics, v. 136, p. 124115, 2012.
- 36 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.** Physical Review B, v. 23, p. 5048, 1981.

- 37 LUNDIN, U.; ERIKSSON, O. **Novel method of self-interaction corrections in density functional calculations.** International Journal of Quantum Chemistry, v. 81, p. 247, 2001.
- 38 VIEIRA, D.; CAPELLE, K. **Investigation of Self-Interaction Corrections for an Exactly Solvable Model System: Orbital Dependence and Electron Localization.** Journal of Chemical Theory and Computation. v. 6, p. 3319-3329, 2010.
- 39 PERDEW, J. P.; RUZSINSZY, A.; SUN, J.; PEDERSON, M. R. **Chapter One – Paradox of Self-Interaction Correction: How Can Anything So Right Be So Wrong?** Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics v. 64, p. 1, 2015.
- 40 BENTO, M. E.; VIEIRA, D. **Implementation Strategies for Orbital-dependent Density Functionals.** Brazilian Journal of Physics, v. 46, p. 636-642, 2016.
- 41 FRIEDEL, J. **XIV. The distribution of electrons round impurities in monovalent metals.** Philosophical Magazine, v. 43, p. 153-189, 1952.
- 42 BEDÜRFTIG, G.; BRENDL, B.; FRAHM, H.; NOACK R. M. **Friedel oscillations in the open Hubbard chain.** Physical Review B, v. 58, p. 10225, 1998.
- 43 WHITE, S. R.; AFFLECK, I.; SCALAPINO, D. J. **Friedel oscillations and charge density waves in chains and ladders.** Physical Review B, v. 65, p. 165122, 2002.
- 44 SÖFFING, S. A.; BORTZ, M.; SCHNEIDER, I.; STRUCK, A.; FLEISCHHAUER, M.; EGGERT, S. **Wigner crystal versus Friedel oscillations in the one-dimensional Hubbard model.** Physical Review B, v. 79, p. 195114, 2009.
- 45 ZHANG, R. F.; ARGON, A. S.; VEPREK, S. **Friedel Oscillations are Limiting the Strength of Superhard Nanocomposites and Heterostructures.** Physical Review Letters, v. 102, p. 015503, 2009.
- 46 JIA, Y.; WU, B.; LI, C.; EINSTEIN, T. L.; WEITERING, H. H.; ZHANG, Z. **Strong Quantum Size Effects in Pb(111) Thin Films Mediated by Anomalous Friedel Oscillations.** Physical Review Letters, v. 105, p. 066101, 2010.

- 47 MALET, F.; GORI-GIORGI, P. **Strong Correlation in Kohn-Sham Density Functional Theory**. Physical Review Letters, v. 109, p. 246402, 2012.
- 48 MALET, F.; MIRTSCINK, A.; CREMON, J. C.; REIMANN, S. M.; GORI-GIORGI, P. **Kohn-Sham density functional theory for quantum wires in arbitrary correlation regimes**. Physical Review B, v. 87, p. 115146, 2013.
- 49 YUKALOV, V. I.; GIRARDEAU, M. D. **Fermi-Bose mapping for one-dimensional Bose gases**. Physical Review Letters, v. 2, p. 375, 2005.
- 50 BENÍTEZ, A.; PROETTO, C. R. **Kohn-Sham potential for a strongly correlated finite system with fractional occupancy**. Physical Review A, v.94, p. 052506, 2016.
- 51 GRIFFITHS, J. D. **Mecânica Quântica**. David J. Griffiths; tradução Lara Freitas; revisão técnica Marcelo Mulato. Pearson Prentice Hall, São Paulo, ISBN 978-85-7605-927-1, 2 ed., p. 468, 2011.
- 52 JANAK, J. **Proof that $\partial E/\partial n_i = \varepsilon$ in density-functional theory**. Physical Review B, v. 18, p. 7165-7168, 1978.
- 53 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, p. 1691-1694, 1982.
- 54 MERMIN, N. D. **Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas**. Physical Review Letters, v. 137, p. 1441, 1965.
- 55 RUSSIER, V. **Extensions of the density-functional theory (DFT) to systems with a fractional number of electrons: Consequences for the meaning of the DFT energy levels**. Physical Review B, v. 45, p. 8894, 1992.
- 56 CAPELLE, K.; VIGNALE, G.; ULLRICH, C. A. **Spin gaps and spin-flip energies in density-functional theory** Physical Review B, v. 81, p. 125114, 2010.

Apêndice A Potencial de troca soft-Coulomb

Demonstraremos aqui a obtenção do potencial de troca unidimensional para a interação do tipo soft-Coulomb, obtido a partir da equação da energia de troca E_X , expressa da seguinte maneira:

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j=1}^{N_{\sigma}} \int \int \psi_{i\sigma}^*(x') \psi_{i\sigma}(x) v_{ee}(x-x') \psi_{j\sigma}^*(x') \psi_{j\sigma}(x) dx dx'. \quad (\text{A.1})$$

O objetivo deste apêndice consiste construir uma aproximação da densidade local (LDA). Para tanto, inicialmente precisamos resolver o caso homogêneo. Assim, começamos escrevendo os orbitais KS no formato de exponenciais complexas:

$$\psi_{k\sigma}^{\text{Hom}}(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}}, \quad (\text{A.2})$$

de maneira que L é o tamanho do sistema. Definindo,

$$\gamma^{\text{Hom}}(x, x') = \sum_k^{N_{\sigma}} \psi_{k\sigma}^*(x') \psi_{k\sigma}(x), \quad (\text{A.3})$$

teremos:

$$\gamma^{\text{Hom}}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{L} \sum_k^{N_{\sigma}} e^{ik(x-x')}. \quad (\text{A.4})$$

Consideraremos um caso não polarizado com $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$. Com um sistema de dimensões muito “grandes” e, portanto, com níveis de energia muito próximos um do outro, podemos reescrever o somatório na forma de uma integral, incluindo a densidade de estados $g(k)$. Com isso,

$$\gamma^{\text{Hom}}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{L} \int_0^{k_F} g(k) e^{ik(x-x')} dk, \quad (\text{A.5})$$

em que k_F representa o orbital mais alto ocupado, ou nível de Fermi.

Considerando um sistema unidimensional, a densidade de estados pode ser expressa da seguinte maneira:

$$L = \frac{v\lambda}{2} \quad ; \quad \text{com} \quad \lambda = \frac{2\pi}{k} \quad , \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.6})$$

Assim,

$$v = \frac{Lk}{\pi}. \quad (\text{A.7})$$

O número de estados é dado por:

$$N = \frac{v}{2}. \quad (\text{A.8})$$

Logo,

$$dN = \frac{L}{2\pi} dk, \quad (\text{A.9})$$

com,

$$g(k) = \frac{L}{2\pi}. \quad (\text{A.10})$$

Ou seja,

$$N = 2 \sum_{k=1}^{k_F} f_k = 2 \int_0^{k_F} \frac{L}{2\pi} dk = \frac{L}{\pi} k_F, \quad (\text{A.11})$$

com o fator 2 indicando a dupla ocupação de spin. Portanto, a densidade média n , uniforme do sistema homogêneo, pode ser escrita como

$$\frac{N}{L} = n = \frac{k_F}{\pi}. \quad (\text{A.12})$$

Considerando $\rho = (x - x')$ temos, então:

$$\gamma^{\text{Hom}}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{2\pi} \int_0^{k_F} e^{ik\rho} dk. \quad (\text{A.13})$$

Logo,

$$\gamma^{\text{Hom}}(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{2\pi\rho} [1 - e^{i\pi n\rho}]. \quad (\text{A.14})$$

Substituindo $\gamma^{\text{Hom}}(\vec{x}, \vec{x}')$ na equação (A.1) e, considerando que

$$v_{\text{ee}}(x - x') = \frac{1}{\sqrt{(x - x')^2 + \alpha^2}} = \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + \alpha^2}}, \quad (\text{A.15})$$

temos

$$E_X^{\text{Hom}} = - \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{1}{4\pi^2\rho^2} \frac{[1 - e^{i\pi n\rho}][1 - e^{-i\pi n\rho}]}{\sqrt{\rho^2 + \alpha^2}} dx dx'. \quad (\text{A.16})$$

Logo,

$$E_X^{\text{Hom}} = -\frac{1}{4\pi^2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{[-e^{i\pi n\rho} - e^{-i\pi n\rho} + 2]}{\rho^2 \sqrt{\rho^2 + \alpha^2}} dx dx'. \quad (\text{A.17})$$

Então:

$$E_X^{\text{Hom}} = -\frac{1}{4\pi^2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{[-2 \cos(\pi n\rho) + 2]}{\rho^2 \sqrt{\rho^2 + \alpha^2}} dx dx'. \quad (\text{A.18})$$

Pela identidade trigonométrica $1 - \cos(\theta) = 2 \sin^2(\frac{\theta}{2})$, temos:

$$E_X^{\text{Hom}} = -\frac{1}{\pi^2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{\sin^2(\frac{\pi n\rho}{2})}{\rho^2 \sqrt{\rho^2 + \alpha^2}} dx dx'. \quad (\text{A.19})$$

Agora, fazendo substituição de variáveis $x'' = x - x'$, $dx'' = dx$, teremos

$$E_X^{\text{Hom}} = -\frac{1}{\pi^2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{\sin^2(\frac{\pi n\rho}{2})}{\rho^2 \sqrt{\rho^2 + \alpha^2}} d\rho dx'. \quad (\text{A.20})$$

Assim:

$$E_X^{\text{Hom}} = -\frac{L}{\pi^2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{\sin^2(\frac{\pi n\rho}{2})}{\rho^2 \sqrt{\rho^2 + \alpha^2}} d\rho. \quad (\text{A.21})$$

Fazendo novamente a substituição de variáveis $y = \frac{\pi n\rho}{2}$, $dy = \frac{\pi n d\rho}{2}$, segue que:

$$E_X^{\text{Hom}} = -\frac{L}{\pi^2} \int_{-\frac{\pi nL}{2}}^{\frac{\pi nL}{2}} \frac{\sin^2(y)}{y^2 \left(\frac{2}{\pi n}\right)^2 \sqrt{\left(\frac{2y}{\pi n}\right)^2 + \alpha^2}} \frac{2}{\pi n} dy. \quad (\text{A.22})$$

Portanto:

$$E_X^{\text{Hom}} = -\frac{n^2 L}{4} \int_{-\frac{\pi nL}{2}}^{\frac{\pi nL}{2}} \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt{y^2 + \left(\frac{\pi n}{2}\right)^2 \alpha^2}} dy. \quad (\text{A.23})$$

Portanto, a densidade de energia de troca do sistema homogêneo, por unidade de comprimento, será (tomando $L \rightarrow \infty$):

$$\frac{E_x^{\text{Hom}}}{L} = \epsilon_X^{\text{Hom}}[n] = -\frac{n^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt{y^2 + \left(\frac{\pi n}{2}\right)^2 \alpha^2}} dy. \quad (\text{A.24})$$

Da definição de LDA, via equação (2.25), temos que:

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = \int \epsilon_X^{\text{Hom}}[n] \big|_{n \rightarrow n(x)} dx. \quad (\text{A.25})$$

Portanto:

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = -\int_0^\infty \frac{n(x)^2}{2} \int_0^\infty \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt{y^2 + \left(\frac{\pi n(x)}{2}\right)^2 \alpha^2}} dy dx. \quad (\text{A.26})$$

O potencial de troca, por sua vez, será obtido da seguinte maneira:

$$v_{\text{xLDA}}^{\text{SC}}[n](x) = \frac{\delta E_{\text{X}}^{\text{LDA}}[n]}{\delta n(x)}. \quad (\text{A.27})$$

Ou seja:

$$\begin{aligned} v_{\text{xLDA}}^{\text{SC}}[n](x) = & -n(x) \int_0^\infty \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt{y^2 + \left(\frac{\pi n(x) \alpha}{2}\right)^2}} dy \\ & + \frac{\pi^2 \alpha^2}{8} n(x)^3 \int_0^\infty \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt[3]{y^2 + \left(\frac{\pi n(x) \alpha}{2}\right)^2}} dy, \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

com as integrais sendo resolvidas numericamente.

Apêndice B Potencial de troca exponencial

Do mesma forma que obtido para o caso soft-Coulomb, demonstrado no apêndice anterior, explicitaremos aqui a obtenção do potencial de troca LDA para a interação do tipo exponencial. Neste caso, a energia de troca por unidade de comprimento $\epsilon_X^{\text{Hom}}[n]$ de um sistema homogêneo com densidade n é dada por (27, 30):

$$\epsilon_X^{\text{Hom}}[n] = \frac{A\kappa}{2\pi^2} \left[\ln \left(1 + \frac{n^2\pi^2}{\kappa^2} \right) - \frac{2n\pi}{\kappa} \arctan \left(\frac{n\pi}{\kappa} \right) \right]. \quad (\text{B.1})$$

A expressão da energia de troca E_X^{LDA} é então escrita como:

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = \frac{A\kappa}{2\pi^2} \int \left[\ln \left(1 + \frac{\pi^2}{\kappa^2} n(x)^2 \right) - \frac{2\pi}{\kappa} n(x) \arctan \left(\frac{\pi}{\kappa} n(x) \right) \right] dx. \quad (\text{B.2})$$

O potencial de troca, portanto, será dado pela seguinte expressão:

$$v_{\text{xLDA}}^{\text{exp}}[n](x) = \frac{\delta E_X^{\text{LDA}}[n]}{\delta n(x)}. \quad (\text{B.3})$$

Ou seja,

$$v_{\text{xLDA}}^{\text{exp}}[n](x) = \frac{\delta E_X^{\text{LDA}}[n]}{\delta n(x)} = -\frac{A}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi n(x)}{\kappa} \right). \quad (\text{B.4})$$

O potencial de interação exponencial pode ser uma alternativa viável em comparação com o potencial soft-Coulomb expresso na equação (A.28), devido, sobretudo, à facilidade de implementação computacional.