

O desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem se concentrado, sobretudo, em dois pilares fundamentais: (1) a busca por funcionais de troca e correlação (XC) mais precisos; (2) a viabilidade de implementação computacional diante de sistemas com muitos elétrons. Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho consiste em utilizar sistemas quânticos unidimensionais, mais simples de serem tratados numericamente, como laboratórios teóricos para o desenvolvimento de alternativas de implementação numérica de funcionais orbitais (OFs) da densidade. Por definição, OFs são todos aqueles que dependem apenas implicitamente da densidade, via formulação explícita em termos dos orbitais Kohn-Sham. Exemplos típicos são os funcionais XC advindos da correção de auto-interação de Perdew e Zunger (PZSIC). Formalmente, via equações de Kohn-Sham, a implementação de OFs deve ser procedida por meio do método do potencial efetivo otimizado (OEP) que, no contexto computacional, é conhecido por se tornar demasiadamente custoso, inclusive para sistemas com poucos elétrons (N=10). Sendo assim, investigamos, de forma sistemática, alternativas de simplificar ou evitar o procedimento OEP, tomando como referência a implementação da correção PZSIC aplicada a cadeias de Hubbard unidimensionais.

Joinville, 2014

MARSAL EDUARDO BENTO | FUNCIONAIS ORBITAIS: INVESTIGAÇÃO [...]

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FUNCIONAIS ORBITAIS:  
INVESTIGAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE  
IMPLEMENTAÇÃO NO CONTEXTO DA  
FORMULAÇÃO KOHN-SHAM DA  
TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE**

MARSAL EDUARDO BENTO

JOINVILLE, 2014

**MARSAL EDUARDO BENTO**

**FUNCIONAIS ORBITAIS: INVESTIGAÇÃO DE  
ESTRATÉGIAS DE IMPLEMENTAÇÃO NO CONTEXTO  
DA FORMULAÇÃO KOHN-SHAM DA TEORIA DO  
FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Física da Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas - CCT.

Orientador: Prof. Daniel Vieira,  
doutor.

Joinville  
2014

B478f

Bento, Marsal Eduardo

Funcionais orbitais: investigação de estratégias de implementação no contexto da formulação Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade / Marsal Eduardo Bento. - 2015.

71 p. : il. ; 21 cm

Orientador: Daniel Vieira

Bibliografia: 57-61 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2015.

1. Física. 2. Teoria do funcional da densidade. 3. Funcionais orbitais da densidade. 4. Correções de auto-interação. 5. Modelo de Hubbard. I. Vieira, Daniel. II. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD: 530 - 23. ed.

MARSAL EDUARDO BENTO

FUNCIONAIS ORBITAIS: INVESTIGAÇÃO DE ESTRATÉGIAS  
DE IMPLEMENTAÇÃO NO CONTEXTO DA FORMULAÇÃO  
KOHN-SHAM DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Física como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física na área de concentração “Física”.

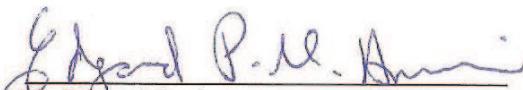
**Banca Examinadora**

Orientador:



Dr. Daniel Vieira  
CCT/UDESC

Membros



Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim  
CCT/UDESC



Dr. Rodrigo Garcia Amorim  
ITA

Joinville, SC, 16 de dezembro de 2014.



## AGRADECIMENTOS

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

Agradeço 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 de mestrado: Alex Kraisch, Amanda Carolina Mathias, Ana Carolina Horstmann, Anderson Hoff, Diovana de Mello Lalis, Douglas do Nascimento, Flavio Prebianca, Jardel Cardoso da Rosa, Jorge Leonardo Leite Batista, Karla Weber, Mateus Bazan Peters Querne, Rafael Vieira.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais Juarez Bento e Marilene de Fátima Floriani Bento, por todos os ensinamentos e pela minha formação e à meus irmãos Ana Julia, João Antonio, Marshel e Priscila.

Agradeço ao meu colega de trabalho Gervásio Pezzi pelos conselhos dados e por todo o seu apoio.

Agradeço especialmente à minha esposa Emanuela Ludovino Bento por estar ao meu lado em todos os momentos. Agradeço à minha filha Luiza, que nasceu durante o mestrado e é mais uma fonte de inspiração na minha vida.

E por fim, agradeço a Universidade do Estado de Santa Catarina e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo auxílio financeiro.



## RESUMO

BENTO, Marsal Eduardo. **Funcionais orbitais: investigação de estratégias de implementação no contexto da formulação Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade.** 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Física - Área: Física da Matéria Condensada) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2014.

O desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem se concentrado, sobretudo, em dois pilares fundamentais: (1) a busca por funcionais de troca e correlação (XC) mais precisos; (2) a viabilidade de implementação computacional diante de sistemas com muitos elétrons. Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho consiste em utilizar sistemas quânticos unidimensionais, mais simples de serem tratados numericamente, como laboratórios teóricos para o desenvolvimento de alternativas de implementação numérica de funcionais orbitais (OFs) da densidade. Por definição, OFs são todos aqueles que dependem apenas implicitamente da densidade, via formulação explícita em termos dos orbitais Kohn-Sham. Exemplos típicos são os funcionais XC advindos da correção de auto-interação de Perdew e Zunger (PZSIC). Formalmente, via equações de Kohn-Sham, a implementação de OFs deve ser procedida por meio do método do potencial efetivo otimizado (OEP) que, no contexto computacional, é conhecido por se tornar demasiadamente custoso, inclusive para sistemas com poucos elétrons ( $N \sim 10$ ). Sendo assim, investigamos, de forma sistemática, alternativas de simplificar ou evitar o procedimento OEP, tomando como referência a implementação da correção PZSIC aplicada a cadeias de Hubbard unidimensionais.

Palavras-chave: *Teoria do funcional da densidade. Funcionais orbitais da densidade. Correções de auto-interação. Modelo de Hubbard.*



## ABSTRACT

BENTO, Marsal Eduardo. **Orbital functionals: implementation strategies in the context of the Kohn-Sham formulation of Density Functional Theory.** 2014. 71 f. Dissertation (Mestrado Acadêmico em Física - Área: Física da Matéria Condensada) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2014.

The development of Density Functional Theory (DFT) has been focused primarily on two main pillars: (1) the pursuit of more accurate exchange-correlation (XC) density functionals; (2) the feasibility of computational implementation when dealing with many-body systems. In this context, this work is aimed on using one-dimensional quantum systems as theoretical laboratories to investigate the implementation of orbital functionals (OFs) of density. By definition, OFs are those which depend only implicitly on the density, via an explicit formulation in terms of Kohn-Sham orbitals. Typical examples are the XC functionals arising from the Perdew-Zunger self-interaction correction (PZSIC). Formally, via Kohn-Sham equations, the implementation of OFs must be performed by means of the optimized effective potential method (OEP), which is known by requiring an excessive computational effort even when dealing with few electrons systems ( $N \sim 10$ ). Here, we proceed a systematical investigation aiming to simplify or avoid the OEP procedure, taking as reference the implementation of the PZSIC correction applied to one-dimensional Hubbard chains.

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



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE</b>	<b>17</b>
2.1	A PRIMEIRA SIMPLIFICAÇÃO . . . . .	17
2.2	TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN . . . . .	19
2.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM . . . . .	21
2.4	O FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO (XC) . . . . .	24
2.5	CORREÇÕES DE AUTO-INTERAÇÃO . . . . .	25
2.6	O MÉTODO OEP E SUAS SIMPLIFICAÇÕES . . . . .	28
2.7	AUTOCONSISTÊNCIA ESCALONADA . . . . .	30
<b>3</b>	<b>MODELO DE HUBBARD UNIDIMENSIONAL</b>	<b>33</b>
3.1	SOLUÇÃO DE LIEB E WU . . . . .	34
3.2	APLICANDO DFT AO MODELO DE HUBBARD UNI-DIMENSIONAL . . . . .	35
3.2.1	Bethe-ansatz LDA . . . . .	35
<b>4</b>	<b>FUNCIONAIS ORBITAIS: O MODELO DE HUBBARD COMO LABORATÓRIO TEÓRICO</b>	<b>39</b>
4.1	IMPLEMENTAÇÃO DE FUNCIONAIS ORBITAIS . . . . .	40
4.2	COMPARAÇÃO ENTRE OEP E SUAS ALTERNATIVAS	42
4.2.1	Sistemas sem impurezas . . . . .	42
4.2.2	Sistemas com impurezas . . . . .	43
4.2.3	Sistemas com cargas fracionárias . . . . .	45
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>57</b>
	<b>APÊNDICE A - DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO OEP</b>	<b>63</b>



# 1 INTRODUÇÃO

Introduzida por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (1, 2, 3, 4, 5) tem se tornado uma das principais ferramentas para o tratamento de sistemas quânticos de muitos corpos, permitindo enxergar a mecânica quântica sob um novo olhar, em que funções de onda dão lugar ao conceito de densidade como a variável chave. Ao aliar simplicidade de implementação computacional e precisão na comparação com resultados experimentais, a DFT tem permitido estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão das propriedades de átomos, moléculas e sólidos, com relevantes aplicações em áreas como a nanotecnologia e biotecnologia (6). É importante ressaltar que pelas contribuições relacionadas ao desenvolvimento da DFT, Walter Kohn recebeu o Prêmio Nobel de Química no ano de 1998 (3).

Em 1965 (2), Kohn e Sham propuseram uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo – funcional da densidade – que incorpora todos os efeitos da interação, inclusive a correlação: surgia a chamada formulação Kohn-Sham da DFT. Em princípio exata, a DFT necessita de aproximações, mais precisamente, para o funcional de troca e correlação (XC), que inclui todas as correções necessárias às aproximações efetuadas nos termos de energia cinética e de interação. Por essa razão, quem trabalha no desenvolvimento da DFT se ocupa da busca por aproximações mais precisas para o funcional XC, mantendo, preferencialmente, a simplicidade de implementação computacional.

Condição elementar a ser satisfeita, em sistemas monoeletrolétronicos ( $N = 1$ ) a interação elétron-elétron deve ser nula. No entanto, a conveniência de se utilizar a densidade eletrônica como variável chave faz com que a maioria dos funcionais XC não satisfaça o limite de  $N = 1$ , prevendo a existência de uma interação espúria, que dá origem ao chamado erro de auto-interação (SIE). Como forma de contornar o problema, ao longo da história surgiram as correções de auto-interação (SIC). Um exemplo de SIC bastante conhecida e amplamente utilizada é a PZSIC, proposta por Perdew e Zunger (7), que, em vez da den-

sidade eletrônica, depende explicitamente dos orbitais provenientes da equação de partículas não interagentes de Kohn-Sham, constituindo o que chamamos de *funcional orbital da densidade*.

Os funcionais orbitais da densidade são de extrema importância para o desenvolvimento da DFT moderna (8). Contudo, eles costumam ser caracterizados por uma complexa e ineficiente implementação computacional, dificultando a utilização prática: o procedimento formalmente correto de se implementar funcionais orbitais via formalismo Kohn-Sham da DFT – chamado de método do potencial efetivo otimizado (OEP) (8) – pode se tornar excessivamente custoso para sistemas com  $N \sim 10$  elétrons. Assim, muitos trabalhos recentes tem se dedicado à investigação de abordagens que simplificam ou até mesmo evitam o procedimento OEP (8, 9, 10, 11, 12).

Introduzido em 1963 por J. Hubbard (13,14,15,16,17,18,19,20), o modelo de Hubbard (HM) é um dos mais utilizados na descrição de sistemas fortemente correlacionados, levando em conta, a partir de uma abordagem espacialmente discretizada, a movimentação de elétrons e a interação repulsiva entre eles. Inicialmente proposto em três dimensões, a versão unidimensional do modelo de Hubbard (1DHM) tem sido tipicamente aplicada a sistemas como nanotubos de carbono (21,22,23) e fios quânticos (24, 25), em que elétrons se comportam como confinados em uma dimensão. O modelo de Hubbard unidimensional é um exemplo de laboratório teórico muito interessante: permite controlar o número de elétrons, tamanho do sistema e o parâmetro de interação eletrônica, abrindo espaço para a investigação de sistemas fraca e fortemente interagentes, incluindo a transição entre os dois regimes. Também, cabe mencionar que a inclusão de potenciais externos, como impurezas, é facilmente implementável.

Neste trabalho, utilizaremos o modelo de Hubbard unidimensional como laboratório teórico para a implementação do procedimento OEP no contexto da formulação Kohn-Sham da DFT. Especificamente, utilizaremos o funcional orbital PZSIC, investigando estratégias de simplificar ou evitar o OEP em sistemas com e sem impurezas, além de um estudo dedicado a sistemas com cargas fracionárias.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade, passando pelo teorema de Hohenberg-Kohn e pelas equações de Kohn-Sham. Também, são apresentadas diferentes classes de aproximações para o funcional de troca e correlação, incluindo as correções de auto-interação e o método do potencial efetivo otimizado. No capítulo 3 introduzimos o modelo de

Hubbard unidimensional e a sua formulação no contexto Kohn-Sham da DFT. No capítulo 4 são apresentados resultados numéricos, tendo como base a implementação OEP da correção PZSIC aplicada ao 1DHM. Procedemos a análise de diferentes estratégias para simplificar ou evitar o procedimento OEP. As conclusões são apresentadas no capítulo 5.



# 2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A descrição de sistemas compostos por muitas partículas, conhecido como problema quântico de muitos corpos, é uma das principais questões da Física desde o início do século passado. Basicamente, seguindo o formalismo da mecânica quântica, a complexidade está em resolver a equação de Schrödinger para sistemas com mais de um elétron. Diante desse contexto, surge a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (1, 2, 3, 4, 5), que é hoje considerada uma das principais ferramentas para o cálculo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. A DFT pode ser vista como uma maneira alternativa de se fazer mecânica quântica, tomando, em vez de funções de onda, a densidade como a variável chave. Formalmente, a DFT é uma teoria exata, necessitando, no entanto, que façamos aproximações, conforme discutiremos ao longo deste capítulo.

## 2.1 A PRIMEIRA SIMPLIFICAÇÃO

Todas as propriedades eletrônicas de qualquer sistema quântico independente do tempo (não relativístico) podem ser determinadas via solução da equação Schrödinger, escrita como:

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

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  $N$  elétrons e  $M$  núcleos,

respectivamente. O hamiltoniano completo do sistema 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  $m_Z$ ,  $Z$  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 dois primeiros termos da equação (2.2) indicam a energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente. Os termos restantes representam as energias de interação (repulsão núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron). Resolver a equação de Schrödinger com esse hamiltoniano é inviável: o problema quântico de muitos corpos consiste na tarefa de encontrar boas aproximações para o hamiltoniano (2.2) e/ou para a função de onda  $\Psi$ .

A primeira simplificação para o problema é atribuída a Born e Oppenheimer (26), segundo a qual, o movimento dos núcleos pode ser desacoplado do movimento dos elétrons. Motivo: as escalas temporais dos movimentos dos elétrons e dos núcleos são diferentes, ou seja, os núcleos podem ser considerados estacionários diante da dinâmica eletrônica. 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 nuclear descrevendo o movimento dos núcleos, que não será considerado neste trabalho. Resolver a equação de Schrödinger com o hamiltoniano anterior ainda é uma tarefa extremamente complexa. A partir de agora adotaremos unidades atómicas, escolhidas de modo que:

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

## 2.2 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

Segundo a ideia do artigo original (1), Hohenberg e Kohn consideraram um sistema com  $N$  elétrons descritos pelo hamiltoniano  $\hat{H}$  não relativístico:

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

em que  $\hat{T}$  é o operador energia cinética,  $\hat{V}_{ee}$  é o operador energia de interação e  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo. Do princípio variacional, temos que:

$$E_0 = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \implies \Psi_1 \neq \Psi_2, \quad (2.6)$$

com  $E_0$  sendo a energia do estado fundamental.

A fim de demonstrar que um sistema pode ser completamente especificado por meio da distribuição de densidade  $n(\mathbf{r})$ , Hohenberg e Kohn propuseram a existência de dois potenciais distintos (por mais de uma constante),  $\hat{V}_{ext,1}$  e  $\hat{V}_{ext,2}$ , tal que:

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_1 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_2 \rangle, \quad (2.7)$$

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,1} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,1} | \Psi_2 \rangle, \quad (2.8)$$

em que  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são as funções de onda do estado fundamental associadas aos potenciais  $\hat{V}_{ext,1}$  e  $\hat{V}_{ext,2}$ , respectivamente, com  $\Psi_1 \neq \Psi_2$ .

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

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \langle \Psi_2 | \hat{V}_{ext,1} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle, \quad (2.9)$$

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

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int d^3r n_2(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r})]. \quad (2.10)$$

Da mesma forma:

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_2 | \hat{H}^{(2)} | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}^{(2)} | \Psi_1 \rangle, \quad (2.11)$$

e então:

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int d^3r n_1(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r})]. \quad (2.12)$$

Somando as equações (2.10) e (2.12), obtemos:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < \int d^3r [n_2(\mathbf{r}) - n_1(\mathbf{r})] [\hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r})] + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}. \quad (2.13)$$

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

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \implies \text{contradição!} \quad (2.14)$$

Portanto,  $n_2(\mathbf{r})$  não pode ser igual a  $n_1(\mathbf{r})$  caso  $\Psi_1$  seja diferente de  $\Psi_2$ . Ou seja:

$$\Psi_1 \neq \Psi_2 \implies \text{então} \implies n_1(\mathbf{r}) \neq n_2(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

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

Finalmente, chegamos a:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi[n(\mathbf{r})]. \quad (2.16)$$

Esta demonstração do Teorema de Hohenberg-Kohn é chamada de *redução ao absurdo* (1).

É possível provar a possibilidade de descrever quaisquer estados excitados a partir da densidade do estado fundamental  $n(\mathbf{r})$ . Para tanto, basta mostrar que  $V_{ext} = V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ . Partindo da equação de Schrödinger para o estado fundamental:

$$\hat{H}\Psi_0 = (\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext})\Psi_0 = E_0\Psi_0, \quad (2.17)$$

$$V_{ext} = E_0 - \frac{(\hat{T} + \hat{V}_{ee})\Psi_0[n]}{\Psi_0[n]}, \quad (2.18)$$

ou seja,  $\Psi_0$  determina  $V_{ext}$  a menos de uma constante. Então, se  $\Psi_0$  é funcional de  $n(\mathbf{r})$ ,  $V_{ext}$  também será. Resumindo, temos

$$n(\mathbf{r}) \longrightarrow \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \longrightarrow V_{ext} \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \{\Psi, E\}_d, \quad (2.19)$$

com  $d$  rotulando quaisquer estados eletrônicos. Finalmente, podemos escrever a energia como um funcional da densidade:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.20)$$

O Teorema de Hohenberg e Kohn demonstra que podemos utilizar a densidade eletrônica como variável chave no tratamento de sistemas de muitos corpos. Conforme discutiremos na próxima seção, em 1965 Walter Kohn e Lu Jeu Sham (2) propuseram a substituição de um sistema de partículas interagentes por um sistema de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo – funcional da densidade – que incorpora todos os efeitos da interação.

## 2.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Consideremos um sistema de partículas não interagentes (NI) submetido a um potencial efetivo  $v_{s,\sigma}[n](\mathbf{r})$ . A equação de Schrödinger será:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{s,\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}^{NI}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma}^{NI} \psi_{k\sigma}^{NI}(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

e

$$n^{NI}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_k f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}^{NI}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} n_{\sigma}^{NI}(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

em que  $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$  é o número de ocupação do orbital  $k\sigma$ , com  $\sigma$  indicando as duas possibilidades de spin  $\{\uparrow, \downarrow\}$ . A energia total será dada por:

$$E^{NI}[n] = T_s[n] + \sum_{\sigma} \int d^3r \ n_{\sigma}^{NI}(\mathbf{r}) v_{s,\sigma}[n](\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

A distribuição de densidade do estado fundamental é obtida por meio da minimização

$$\frac{\delta(E^{NI}[n] - \mu \sum_{\sigma} \int d^3r' \ n_{\sigma}^{NI}(\mathbf{r}'))}{\delta n_{\sigma}^{NI}(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.24)$$

em que

$$N = \sum_{\sigma} \int d^3r' \ n_{\sigma}^{NI}(\mathbf{r}') = \sum_{\sigma} N_{\sigma}. \quad (2.25)$$

Ou seja:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n_{\sigma}^{NI}(\mathbf{r})} + v_{s,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.26)$$

Passemos agora a um sistema interagente. Neste caso, uma das equações básicas da DFT diz respeito à energia total de um sistema eletrônico:

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n], \quad (2.27)$$

decomposta em suas contribuições de energia cinética  $T_s[n]$  de um sistema *não interagente*, em que os elétrons se movem sem sentir a presença dos demais, interação clássica de Hartree  $E_H[n]$  e energia devido a um potencial externo  $V_{ext}[n]$ . Além disso,  $E_{xc}[n]$  representa a energia de *troca e correlação* (XC), que inclui todas as correções necessárias às aproximações efetuadas nos termos de  $T[n]$  e  $V_{ee}[n]$ , ou seja,

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - E_H[n]), \quad (2.28)$$

com  $T[n]$  e  $V_{ee}[n]$  sendo as energias cinética e de interação. Sendo assim, uma vez conhecido o funcional  $E_{xc}[n]$  exato, a energia do problema de muitos corpos é exatamente determinada. Para o sistema interagente, temos que:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{n_\sigma(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{n_\sigma(\mathbf{r})} + v_{ext}[n](\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.29)$$

Kohn e Sham impuseram que as minimizações (2.26) e (2.29) levassem à mesma distribuição de densidade do estado fundamental, ou seja,

$$n_\sigma(\mathbf{r}) \equiv n_\sigma^{NI}(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Igualando as equações (2.26) e (2.29), temos:

$$v_{s,\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{H,\sigma}[n](\mathbf{r}) + v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) + v_{ext,\sigma}[n](\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

em que

$$v_{H,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \implies \text{Potencial de Hartree}; \quad (2.32)$$

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \implies \text{Potencial de Troca e Correlação}. \quad (2.33)$$

Assim, a partir da equação não interagente (2.21), somos capazes de obter a mesma densidade do estado fundamental que obteríamos caso estivéssemos resolvendo a equação de Schrödinger interagente de

muitos corpos. Para isso, devemos utilizar o potencial efetivo  $v_{s,\sigma}[n](\mathbf{r})$  dado pela equação (2.31). Especificamente, temos:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS,\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

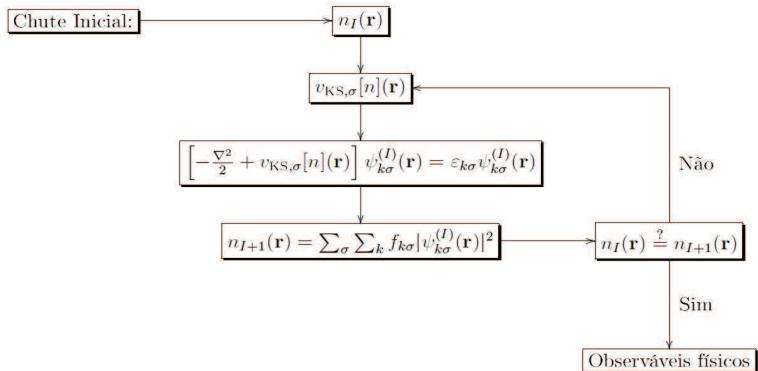
$$v_{KS,\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{H,\sigma}[n](\mathbf{r}) + v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) + v_{ext,\sigma}[n](\mathbf{r}) \implies \quad (2.35)$$

Potencial Kohn-Sham,

e

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_k f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

As equações (2.34)-(2.36) recebem o nome de *equações de Kohn-Sham* (KS). A equação de Kohn-Sham é resolvida de forma autoconsistente, conforme esquematizado abaixo:



O ciclo é resolvido da seguinte forma: começamos com um valor teste para a densidade; a seguir calculamos o potencial efetivo através da equação (2.35) e substituímos o resultado em (2.34), recalculando assim  $n(\mathbf{r})$  a partir da equação (2.36). Por fim, comparamos com o valor inicialmente escolhido. O ciclo se repete até que a autoconsistência seja atingida.

## 2.4 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

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int e_{xc}^{\text{hom}}[n]_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r, \quad (2.37)$$

com  $e_{xc}^{\text{hom}}[n]$  indicando a energia de troca e correlação por volume de um sistema homogêneo com densidade  $n$ . 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,

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int e_{xc}^{\text{GGA}}[n, \nabla n]_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r, \quad (2.38)$$

que introduz o gradiente da densidade  $\nabla n$  como ingrediente adicional à aproximação local.

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

$$E_{xc}^{\text{MGGA}} = \int e_{xc}^{\text{MGGA}}[n, \nabla n, \nabla^2 n, \tau] d^3r, \quad (2.39)$$

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

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_k |\nabla^2 \psi_k(\mathbf{r})|^2. \quad (2.40)$$

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  $\psi_{k\sigma}$  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 pela equação (2.28) da seguinte maneira:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n], \quad (2.41)$$

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 ideia de hiper-GGA:

$$E_{xc}^{\text{HGA}}[n] = \int e_{xc}^{\text{HGA}}[n, \nabla n, \nabla^2 n, \tau, e_x] d^3 r. \quad (2.42)$$

Em todos os degraus da classificação proposta por Perdew, é comum observarmos o chamado erro de auto-interação, cuja definição será abordada na sequência.

## 2.5 CORREÇÕES DE AUTO-INTERAÇÃO

Para sistemas contendo apenas um elétron ( $N = 1$ ), sabemos que a interação eletrônica  $V_{ee}$  deve ser nula. 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.

Fermi e Amaldi propuseram a primeira SIC, escrita como:

$$V_{ee}^{\text{FA}}[n] = \left(1 - \frac{1}{N}\right) E_H[n], \quad (2.43)$$

sendo essa a correção de auto-interação segundo Fermi e Amaldi (FASIC) (27), garantindo que  $V_{ee} = 0$  para  $N = 1$ . Cabe observar que a FASIC foi proposta com o intuito de corrigir o modelo de Thomas-Fermi (28,29,30), que, por sua vez, considera apenas o termo de Hartree como a energia de interação (ou seja, não leva em conta troca e correlação). Proposto em 1927 e já tomando a densidade como variável chave, o modelo de Thomas-Fermi pode ser visto como uma abordagem ancestral da DFT.

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

$$V_{ee}[n_A + n_B] = V_{ee}[n_A] + V_{ee}[n_B]. \quad (2.44)$$

Porém, temos

$$\begin{aligned} V_{ee}^{\text{FA}}[n_A + n_B] &= \left(1 - \frac{1}{N_A + N_B}\right) E_H[n_A + n_B] \\ &= \left(1 - \frac{1}{N_A + N_B}\right) (E_H[n_A] + E_H[n_B]) \quad (2.45) \\ &\neq \left(1 - \frac{1}{N_A}\right) E_H[n_A] + \left(1 - \frac{1}{N_B}\right) E_H[n_B], \end{aligned}$$

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

A proposta feita em 1981 por Perdew e Zunger (7) tornou-se a correção de auto-interação mais conhecida e implementada. Partindo da *definição* dos termos de troca e correlação, temos:

$$E_x[n] = \langle \psi_n^{min} | \hat{V}_{ee} | \psi_n^{min} \rangle - E_H[n], \quad (2.46)$$

e

$$E_c[n] = \langle \Psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min} \rangle - \langle \psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_n^{min} \rangle, \quad (2.47)$$

com  $\psi_n^{min}$  e  $\Psi_n^{min}$  indicando orbitais Kohn-Sham e funções de onda de muitos corpos, que dão origem à densidade  $n(\mathbf{r})$ . Diante de um elétron,  $\hat{V}_{ee} \equiv 0$ , conduzindo-nos a

$$E_x[n^{(1)}] = -E_H[n^{(1)}], \quad (2.48)$$

e

$$E_c[n^{(1)}] = 0, \quad (2.49)$$

uma vez que

$$\langle \Psi_{n^{(1)}}^{min} | \hat{T} | \Psi_{n^{(1)}}^{min} \rangle = \langle \psi_{n^{(1)}}^{min} | \hat{T} | \psi_{n^{(1)}}^{min} \rangle, \quad (2.50)$$

com  $n^{(1)}(\mathbf{r})$  indicando a densidade eletrônica de um sistema de um elétron.

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

$$E_H[n^{(1)}] + E_{xc}[n^{(1)}] = 0. \quad (2.51)$$

No entanto, para a maioria dos funcionais aproximados os vínculos (2.48) e (2.49) ou (2.51) não são satisfeitos. Baseados nesse fato, Perdew e Zunger (7) propuseram que:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n] &\equiv E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n_\uparrow, n_\downarrow] \\ &= E_{xc}^{\text{aprox}}[n_\uparrow, n_\downarrow] - \sum_{\sigma} \sum_k^{N_{\sigma}} (E_H[n_{k\sigma}] + E_{xc}^{\text{aprox}}[n_{k\sigma}, 0]), \end{aligned} \quad (2.52)$$

que pode ser aplicada a qualquer funcional de energia aproximado (LDA, GGA, etc.), com:

$$n_{k\sigma}(\mathbf{r}) = f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.53)$$

sendo definida como a *densidade orbital*. 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 (2.48) e (2.49) 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. A correção PZSIC tem sido muito utilizada nos últimos anos, principalmente em situações que requerem o incremento da localização eletrônica. É importante ressaltar, no entanto, que ela não deve ser encarada como uma panacéia, visto que a exatidão só é garantida para sistemas de um elétron: há muitos casos de sucesso acompanhados de casos de insucesso relatados na literatura (31, 32, 33, 34). Além disso, continua sendo um desafio entender como um erro bem definido para  $N = 1$  (1-SIE) se propaga diante de sistemas de muitos elétrons. Nesse sentido, o recente conceito de “erro de delocalização” tem sido utilizado como uma generalização do 1-SIE, levando à ideia de “erro de auto-interação de muitos elétrons”, ou N-SIE (35).

Apesar de serem as mais conhecidas, além da FASIC e PZSIC existem outras correções de auto-interação disponíveis (36, 37, 38, 39), todas garantindo a ausência de auto-repulsão em sistemas monoeletônicos.

## 2.6 O MÉTODO OEP E SUAS SIMPLIFICAÇÕES

Além da densidade, funcionais mais modernos como meta e hiper-GGAs, assim como a correção de auto-interação PZSIC, 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 (8). Assim, no cálculo variacional que leva ao potencial efetivo da equação de Kohn-Sham teremos que

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.54)$$

Não conhecendo explicitamente a dependência do funcional de energia XC com a densidade  $n_\sigma(\mathbf{r})$ , o procedimento formalmente correto de tratar esse tipo de situação é o chamado OEP (Optimized Effective Potential) ou OPM (Optimized Potential Method) (8,9,10), que gera um potencial multiplicativo local comum a todos os orbitais KS. Em síntese, temos que

$$\begin{aligned} v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \\ &= \sum_\alpha \sum_k^{N_\alpha} \int \left[ \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}') \delta n_\sigma(\mathbf{r})} \right] d^3 r' + c.c. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Após manipulação matemática descrita no apêndice A, a equação OEP pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \sum_k^{N_\sigma} \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') [f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') - u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}')] G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) d^3 r' \\ + c.c. = 0, \end{aligned} \quad (2.56)$$

com  $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$ ,

$$u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') = \frac{1}{\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}')} \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}')}, \quad (2.57)$$

e

$$G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{m\sigma}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}}. \quad (2.58)$$

Como vemos, na equação (2.56) o potencial local multiplicativo  $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}')$  não aparece isolado de forma explícita, devendo ser iterado à auto-consistência dentro de cada ciclo auto-consistente das equações KS (2.34)-(2.36). Tal procedimento traz consigo um considerável custo computacional. Nesse sentido, uma das primeiras aproximações para a equação OEP foi proposta por Krieger, Li e Iafrate (40), aproximando a chamada função de Green KS expressa na equação (2.58) como:

$$\begin{aligned} G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &= \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{m\sigma}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}} \\ &\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{m\sigma}(\mathbf{r}') \\ &\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Levando o resultado da equação (2.59) na equação OEP (2.56), obtemos a aproximação KLI:

$$\begin{aligned} v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r}) &= \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \left\{ u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + f_{k\sigma} \bar{v}_{xc,k\sigma}^{KLI}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n] \right\} \\ &+ c.c. \end{aligned} \quad (2.60)$$

com

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3r', \quad (2.61)$$

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (2.62)$$

Apesar de ainda não linear, com  $v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r})$  aparecendo em ambos os lados da equação (2.60), a aproximação KLI acarreta uma simplificação computacional considerável.

Indo além, se desprezarmos o segundo termo da última linha da equação (2.59) e substituirmos o resultado na equação (2.56), obtemos a aproximação de Slater (8, 41):

$$v_{xc,\sigma}^{Slater}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^N \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + c.c., \quad (2.63)$$

segundo a qual, diferente das abordagens OEP e KLI, não mais se faz necessário um cálculo auto-consistente interno dentro do procedimento das equações KS.

Há ainda mais uma forma de simplificar a equação OEP, considerando o seguinte:

$$\frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{n_\sigma(\mathbf{r})} = \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{\sum_k f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2} \approx \frac{1}{\sum_k f_{k\sigma}} = \frac{1}{N_\sigma}. \quad (2.64)$$

Substituindo (2.64) em (2.63), obtemos a aproximação de *média global* (GAM) (41):

$$v_{xc,\sigma}^{GAM}[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2N_\sigma} \sum_k^N u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + c.c. \quad (2.65)$$

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  $E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]$ . 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 de *simplificar* o OEP, é interessante discutirmos alternativas de *evitá-lo* por completo.

## 2.7 AUTOCONSISTÊNCIA ESCALONADA

Em 2005, Cafiero e Gonzales (42) observaram que um funcional de densidade simples poderia ser utilizado como aproximação para a implementação de um funcional mais sofisticado: trata-se da *auto-consistência escalonada* (SSC). O passo inicial consiste em identificar a seguinte igualdade:

$$E_{xc}^B[n] = \frac{E_{xc}^B[n]}{E_{xc}^A[n]} E_{xc}^A[n] = F[n] E_{xc}^A[n], \quad (2.66)$$

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 (2.66) temos:

$$\begin{aligned}
 v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) &= \frac{1}{E_{xc}^A[n]^2} \left\{ \frac{\delta E_{xc}^B[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} E_{xc}^A[n] - E_{xc}^B[n] \frac{\delta E_{xc}^A[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \right\} E_{xc}^A[n] \\
 &\quad + F[n] \frac{\delta E_{xc}^A[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \\
 &= \frac{v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) E_{xc}^A[n] - E_{xc}^B[n] v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r})}{E_{xc}^A[n]} + F[n] v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r}). \tag{2.67}
 \end{aligned}$$

Conforme abordado na literatura (43), podemos admitir que:

$$v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) \approx v_{xc,\sigma}^{GSSC}[n](\mathbf{r}) = F[n] v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r}), \tag{2.68}$$

com GSSC indicando o que definimos como *escalonamento global*, visto que o fator  $F[n]$  independe da posição sobre a qual atua.

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 ideia SSC, permitir a aproximação de funcionais complexos a partir de abordagens consideravelmente mais simplificadas.

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

$$f[n](\mathbf{r}) = \frac{e^B[n](\mathbf{r})}{e^A[n](\mathbf{r})}. \tag{2.69}$$

Assim, a exemplo da equação (2.68), podemos escrever que

$$v_{xc,\sigma}^B[n](\mathbf{r}) \approx v_{xc,\sigma}^{LSSC}[n](\mathbf{r}) = f[n](\mathbf{r}) v_{xc,\sigma}^A[n](\mathbf{r}), \tag{2.70}$$

com LSSC se referindo ao *escalonamento local*.



# 3 MODELO DE HUBBARD UNIDIMENSIONAL

Introduzido no início da década de 60 por J. Hubbard (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20), o modelo de Hubbard é um dos mais utilizados na descrição de sistemas fortemente correlacionados, constituindo uma espécie de modelo mínimo, que leva em conta tanto a movimentação de elétrons como a interação repulsiva entre eles. Uma das ideias básicas do modelo de Hubbard consiste na discretização espacial, levando em conta a natureza atomista dos sólidos. No modelo de Hubbard padrão, simplificamos a situação assumindo que cada átomo/sítio possui apenas um orbital eletrônico não degenerado (além da degenerescência do spin).

Inicialmente proposto em três dimensões, uma das versões mais estudadas e aplicadas do modelo de Hubbard diz respeito ao caso unidimensional, cujo hamiltoniano, em linguagem de segunda quantização, é escrito como:

$$\hat{H} = -t \sum_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c. + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + \sum_{i,\sigma} V_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (3.1)$$

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 potenciais externos  $V_i$ . Uma configuração eletrônica permitida para o 1DHM é apresentada na figura 3.1: 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.

O modelo de Hubbard unidimensional (1DHM) é um exemplo de laboratório teórico muito interessante, permitindo controlar o



Figura 3.1 – Representação de uma configuração permitida para o modelo de Hubbard unidimensional.

número de elétrons e o tamanho do sistema, além de possibilitar a variação contínua do parâmetro de interação  $U$ , abrindo espaço para a investigação de sistemas fraca e fortemente interagentes. Também, vale ressaltar que a inclusão de potenciais externos, como impurezas, é facilmente implementável.

Para o 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 (44), conforme discutiremos a seguir.

### 3.1 SOLUÇÃO DE LIEB E WU

A partir da solução de Lieb e Wu, podemos destacar três situações particulares:

1. A energia total do sistema, no estado fundamental, com banda semi-preenchida e  $U$  qualquer é descrita por:

$$\frac{E(n=1, U)}{L t} = -4 \int_0^\infty \frac{J_0(\omega) J_1(\omega)}{\omega(1 + e^{\omega U/2t})} d\omega, \quad (3.2)$$

em que  $J_0(\omega)$  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, com  $N$  sendo o número de elétrons e  $L$  o número de sítios.

2.  $U \rightarrow \infty$

$$\frac{E(n, U \rightarrow \infty)}{L t} = -\frac{2}{\pi} \operatorname{sen}(\pi n), \quad (3.3)$$

3.  $U = 0$

$$\frac{E(n, U = 0)}{L t} = -\frac{4}{\pi} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right). \quad (3.4)$$

Tais resultados analíticos, no entanto, são limitados em se tratando de aplicações em que quaisquer combinações de densidades e interações podem se fazer presentes. Além disso, a existência de impurezas e inhomogeneidades 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 DFT ao modelo de Hubbard unidimensional.

## 3.2 APLICANDO DFT AO MODELO DE HUBBARD UNIDIMENSIONAL

No ano de 2003, Lima et al (45, 46) propuseram uma formulação da DFT para o modelo de Hubbard baseando-se na construção de uma LDA 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 2, ou seja, a essência do teorema de Hohenberg-Kohn permanece inalterada. A única diferença emerge do fato de estarmos lidando com uma situação espacialmente discretizada. Voltando à equação (3.1), o hamiltoniano de Hubbard sob o conceito Kohn-Sham é escrito como

$$\hat{H}_{KS} = -t \sum_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c. + \sum_i V_{eff,i} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (3.5)$$

com

$$V_{eff,i} = V_i^H[n_i] + V_i^{xc}[n_i] + V_i[n_i], \quad (3.6)$$

representando as contribuições dos potenciais de Hartree, troca e correlação e externo, respectivamente.

### 3.2.1 Bethe-ansatz LDA

Tomando como base os três limites exatos (3.2)-(3.4), Lima et al (45, 46) 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:

$$\frac{E^{\text{BA-LSOC}}(n, U)}{Lt} = -\frac{2\beta(U/t)}{\pi} \operatorname{sen} \left[ \frac{\pi n}{\beta(U/t)} \right]. \quad (3.7)$$

O parâmetro  $\beta$  é determinado por:

$$\beta(U/t) \operatorname{sen} \left( \frac{\pi}{\beta(U/t)} \right) = 2\pi \int_0^\infty \frac{J_0(\omega) J_1(\omega)}{\omega (1 + e^{\omega U/2t})} d\omega, \quad (3.8)$$

verificando que nos casos extremos de  $n = 1$ ,  $U = 0$  e  $U \rightarrow \infty$  os três limites exatos são recuperados, com  $\beta(U = 0) = 2$  e  $\beta(U \rightarrow \infty) = 1$ . Aqui, BA refere-se a “Bethe Ansatz” e LSOC às iniciais dos autores.

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:

$$E_{xc}^{\text{BA-LSOC}}(n, U) = E^{\text{BA-LSOC}}(n, U) - E^{\text{BA-LSOC}}(n, U = 0) - E_H(n, U). \quad (3.9)$$

Sabendo que,

$$\frac{E_H(n, U)}{L} = \frac{U}{4} n^2, \quad (3.10)$$

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

$$\frac{E_{xc}^{\text{BA-LSOC}}(n, U)}{L} = -\frac{2t\beta(U/t)}{\pi} \operatorname{sen} \left[ \frac{n\pi}{\beta(U/t)} \right] + \frac{4t}{\pi} \operatorname{sen} \left( \frac{\pi}{2} n \right) - \frac{U}{4} n^2. \quad (3.11)$$

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:

$$E_{xc}^{\text{BA-LDA/LSOC}}[n, U] = \sum_{i=1}^L \frac{E_{xc}^{\text{BA-LSOC}}(n_i, U)}{L}, \quad (3.12)$$

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 (caso que não será considerado neste trabalho).

Finalmente, para que tal aproximação seja empregada no Hamiltoniano Kohn-Sham exposto na equação (3.5), devemos efetuar a minimização, conduzindo-nos ao potencial XC atuando sobre o  $i$ -ésimo sítio:

$$V_i^{xc}[n_i, U] = -2t \cos \left( \frac{\pi n_i}{\beta(U/t)} \right) + 2t \cos \left( \frac{\pi n_i}{2} \right) - \frac{U n_i}{2}. \quad (3.13)$$

Uma vez obtido o potencial de troca e correlação, basta voltarmos na equação (3.6) e em seguida substituir o resultado no Hamiltoniano Kohn-Sham (3.5). 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 vez de propor uma parametrização da energia em função dos limites conhecidos, Vivaldo L. Campo Jr. et al (47) desenvolveram uma abordagem numérica para a  $E_{xc}^{\text{BA}}$ , 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 correlação é localmente aproximada por:

$$\frac{E_{xc}^{\text{BA-LDA/FN}}(n, U)}{L} = \sum_{i=1}^L \left[ \frac{E^{\text{BA}}(n_i, U)}{L} + \frac{4t}{\pi} \operatorname{sen} \left( \frac{\pi}{2} n_i \right) - \frac{U}{4} n_i^2 \right]. \quad (3.14)$$

para  $0 \leq n_i \leq 1$ . Aqui,  $E^{\text{BA}}(n_i, U)$  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. Todos os cálculos a serem implementados neste trabalho terão como base esse tipo de abordagem, usualmente conhecida como BA-LDA/FN (Fully Numerical).



# 4 FUNCIONAIS ORBITAIS: O MODELO DE HUBBARD COMO LABORATÓRIO TEÓRICO

Quanto mais vínculos os funcionais XC incorporam, mais complexa tende a ser a sua implementação computacional, como ocorre no caso dos funcionais orbitais da densidade. O problema se encontra na derivação e implementação do potencial XC expresso pela equação (2.54). Uma vez que não conhecemos a dependência explícita do funcional de energia com relação à densidade, o procedimento OEP deve ser empregado, levando a um elevado custo computacional já para sistemas com poucos elétrons ( $N \sim 10$ ). A maioria das implementações autoconsistentes dos funcionais orbitais ainda é feita via minimização orbital, ou seja, em vez da equação (2.54), substitui-se a derivada funcional em relação aos orbitais, equação (2.57), no potencial efetivo da equação Kohn-Sham.

Neste capítulo, utilizaremos o modelo de Hubbard unidimensional (1DHM) como um laboratório teórico para a investigação das diferentes abordagens que simplificam ou evitam o procedimento OEP, escolhendo como funcional orbital a correção de auto-interação de Perdew e Zunger (PZSIC) aplicada ao funcional BA-LDA/FN.

## 4.1 IMPLEMENTAÇÃO DE FUNCIONAIS ORBITAIS

Para o caso discreto das cadeias de Hubbard, a equação OEP aplicada ao funcional PZSIC pode ser escrita como:

$$\sum_k^{N_\sigma} \sum_{i=1}^L \psi_{k\sigma}^*(i) f_{k\sigma} [v_{xc,\sigma}[n](i) - u_{xc,k\sigma}[n](i)] G_{KS,k\sigma}(i,j) \psi_{k\sigma}(j) + c.c. = 0, \quad (4.1)$$

$$+ c.c. = 0,$$

com

$$u_{xc,k\sigma}[n](i) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n]}{\delta n_{k\sigma}(i)}, \quad (4.2)$$

$$G_{KS,k\sigma}(i,j) = \sum_{m(m \neq k)}^L \frac{\psi_{m\sigma}^*(j) \psi_{m\sigma}(i)}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}}, \quad (4.3)$$

e  $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$ . Aqui,  $L$  é o número de sítios e  $E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n]$  é definido de acordo com a equação (2.52).

Em síntese, também reescritas para o caso das cadeias discretas de Hubbard, as abordagens que *simplificam* a equação OEP aplicada ao funcional PZSIC são:

### 1. KLI

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

$$+ c.c.$$

$$(4.4)$$

com

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] = \sum_{i=1}^L \psi_{k\sigma}^*(i) v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](i) \psi_{k\sigma}(i), \quad (4.5)$$

e

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] = \sum_{i=1}^L \psi_{k\sigma}^*(i) u_{xc,k\sigma}[n](i) \psi_{k\sigma}(i). \quad (4.6)$$

## 2. Slater

$$v_{xc,\sigma}^{Slater}[n](i) = \sum_k^{N_\sigma} f_{k\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(i)|^2}{2n_\sigma(i)} u_{xc,k\sigma}[n](i) + c.c. \quad (4.7)$$

## 3. GAM

$$v_{xc,\sigma}^{GAM}[n](i) = \frac{1}{2N_\sigma} \sum_k^{N_\sigma} f_{k\sigma} u_{xc,k\sigma}[n](i) + c.c. \quad (4.8)$$

As abordagens que evitam a equação OEP, por sua vez

### 1. GSSC

$$v_{xc,\sigma}^{GSSC}[n](i) = \frac{E_{xc}^B[n]}{E_{xc}^A[n]} v_{xc,\sigma}^A[n](i); \quad (4.9)$$

### 2. LSSC

$$v_{xc,\sigma}^{LSSC}[n](i) = \frac{e_{xc}^B[n](i)}{e_{xc}^A[n](i)} v_{xc,\sigma}^A[n](i). \quad (4.10)$$

Na aplicação das abordagens GSSC e LSSC ao funcional PZSIC + BALDA/FN, 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.

Na próxima seção apresentaremos os resultados de uma investigação que englobou o cálculo de energias e densidades do estado fundamental em cadeias de Hubbard abertas, com e sem impurezas, estabelecendo a comparação dos resultados OEP com as alternativas que o simplificam ou evitam. Uma vez que escolhemos trabalhar com uma LDA, não incluiremos qualquer possibilidade de magnetização, ou seja, consideraremos  $N_\uparrow = N_\downarrow$  e  $v_{ext,\uparrow}[n](\mathbf{r}) = v_{ext,\downarrow}[n](\mathbf{r})$  em todos os casos. Por exemplo, se  $N = 5$ , teremos  $N_\uparrow = N_\downarrow = 2,5$ . Assim,  $v_{KS,\uparrow}[n](i) = v_{KS,\downarrow}[n](i)$ . Nesse contexto, podemos efetuar a seguinte

análise:

$$\begin{aligned}
 v_{Hxc}[n](\mathbf{r}) &= \frac{\delta(E_H[n] + E_{xc}[n])}{\delta n(\mathbf{r})} \\
 &= \sum_{\sigma} \int \frac{\delta(E_H[n] + E_{xc}[n])}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r}')} \frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} d^3 r' \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int v_{Hxc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} d^3 r' \\
 &= v_{Hxc,\sigma}[n](\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Para as cadeias discretas de Hubbard, por sua vez:

$$v_{Hxc}[n](i) = v_{Hxc,\sigma}[n](i). \tag{4.12}$$

Ou seja, utilizaremos o funcional XC BA-LDA/FN conforme discutido no Capítulo 3, construído a partir da minimização em relação à densidade total  $n(i)$ . A inclusão de magnetização seria possível caso empregássemos uma aproximação de densidade local dependente de spin (LSDA), em que, por exemplo, um caso com  $N_{\uparrow} = 3$  e  $N_{\downarrow} = 2$  seria admissível, tal que  $v_{Hxc,\uparrow}[n](i) \neq v_{Hxc,\downarrow}[n](i)$ .

## 4.2 COMPARAÇÃO ENTRE OEP E SUAS ALTERNATIVAS

### 4.2.1 Sistemas sem impurezas

Primeiro, investigaremos o desempenho de cada alternativa via análise das energias e densidades do estado fundamental para cadeias abertas sem quaisquer potenciais externos. Nossa amostra é constituída por  $N_s = 25$  cadeias abertas de diferentes tamanhos, números de partículas e densidades médias ( $L = 5, 6, 7, \dots, 14$ ;  $N = 4, 6, \dots, 10$ , com  $N/L < 0,85$ ). Neste capítulo, o termo “cadeia aberta” significa um sistema unidimensional de  $L$  sítios e com condição de contorno aberta, ou seja, diferenciando da possibilidade de uma condição de contorno periódica (que descreveria, por exemplo, um anel).

Efetuaremos uma análise estatística com base nos resultados dos 25 sistemas estudados, em que o desvio acumulado entre os resultados OEP e suas aproximações é medido a partir dos erros médios percentuais, definidos como:

$$AE = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_S} |E_{approx}^j - E_{OEP}^j|}{\sum_{j=1}^{N_S} |E_{OEP}^j|}, \quad (4.13)$$

$$AEn = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_S} \sum_{i=1}^{L_j} |n_{approx}^j(i) - n_{OEP}^j(i)|}{\sum_{j=1}^{N_S} \sum_{i=1}^{L_j} |n_{OEP}^j(i)|}, \quad (4.14)$$

em que  $E_{OEP}^j$  ( $n_{OEP}^j$ ) se referem às energias (densidades) obtidas via procedimento OEP.  $L_j$  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 BA-LDA/FN, os resultados são apresentados na figura 4.1.

Percebemos que a abordagem KLI foi a mais precisa entre todas as implementações, com Slater e LSSC ficando muito próximas. Por outro lado, as implementações GAM e GSSC apresentam os maiores desvios com relação ao procedimento OEP, tanto para as energias, como para as densidades do estado fundamental. Um aspecto importante foi a formação de dois grupos bem definidos: enquanto KLI, Slater e LSSC são consistentes em tamanho, o mesmo não pode ser dito para as abordagens GAM e GSSC, uma vez que incluem uma dependência explícita com o número de partículas ou energia total. Por fim, verificamos um acréscimo nos desvios na medida em que a interação  $U$  é incrementada.

#### 4.2.2 Sistemas com impurezas

Como próximo item, investigaremos sistemas com impurezas localizadas, tomando as seguintes amostras:  $L = 15$ ,  $N = 4$  e  $V_i = -1,0t$  (impureza atrativa) ou  $V_i = 1,0t$  (impureza repulsiva). Além dos desvios nas energias totais, analisamos os desvios no sítio da impureza, aqui definido como:

$$AEni = 100 \frac{|n_{approx}(imp) - n_{OEP}(imp)|}{|n_{OEP}(imp)|}. \quad (4.15)$$

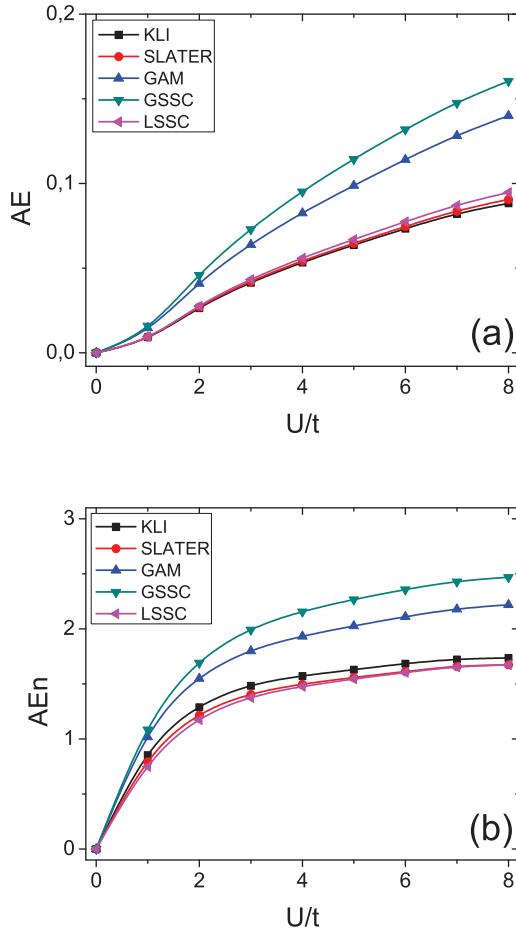


Figura 4.1 – Cadeias abertas sem impurezas: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes. Desvios médios em relação ao procedimento OEP (a) para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (4.13) e (b) para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (4.14).

Os resultados para a impureza atrativa são apresentados na figura 4.2. O caso repulsivo na figura 4.3.

Independentemente do sinal das impurezas localizadas, constatamos novamente a formação de dois grupos: KLI/Slater/LSSC (consistentes em tamanho) e GAM/GSSC (inconsistentes em tamanho). No sistema com impureza atrativa, os desvios acumulados das estratégias KLI/Slater/LSSC não sofrem grande alteração com o incremento dos valores de  $U$ ; já para as abordagens inconsistentes em tamanho, os desvios aumentam consideravelmente. No sistema com impureza repulsiva, percebemos uma nítida alteração dos desvios em função de  $U$ , principalmente para as energias. Ou seja, ocorre uma transição quando passamos de um sistema fracamente para fortemente interagente.

A seguir, consideraremos a presença de um potencial externo do tipo “soft-Coulomb”, escrito como:

$$V_i = -\frac{t}{\sqrt{a^2 + (i - i_0)^2}}, \quad (4.16)$$

com  $a$  sendo um parâmetro de suavização e  $i_0$  o sítio central da cadeia. Cabe observar que a variação do parâmetro  $a$  permite simular diferentes magnitudes do potencial soft-Coulomb, que, diferente do caso das impurezas localizadas, é um potencial de longo alcance.

Escolhendo um sistema com  $L = 31$  e  $N = 14$ , os resultados são apresentados nas figuras 4.4 e 4.5, comparando, para dois valores de interação eletrônica  $U$ , os erros nas energias e densidades em função do parâmetro  $a$ . Percebemos que para  $a \lesssim 4$  as abordagens Slater e LSSC mantêm um desempenho superior em todos os casos, tanto para interações fracas ( $U = 1t$ ) como para moderadas ( $U = 6t$ ). O incremento do parâmetro  $a$  reduz o papel do potencial externo, fazendo com que os desempenhos de todas as abordagens fiquem muito próximos.

### 4.2.3 Sistemas com cargas fracionárias

O limite de cargas fracionárias pode ser utilizado na verificação de vínculos exatos do funcional XC, como a linearidade da energia total sob variação do número total de elétrons (48, 49). Nas figuras 4.6 - 4.9 apresentamos a comparação entre o procedimento OEP e as estratégias que o simplificam (KLI, Slater e GAM) ou o evitam (GSSC e LSSC). Como amostra, consideramos cadeias abertas com  $N = 14, 0; 14, 1; \dots; 14, 9; 15, 0$ ;  $L = 31$  e dois valores de  $U$ . Assim como

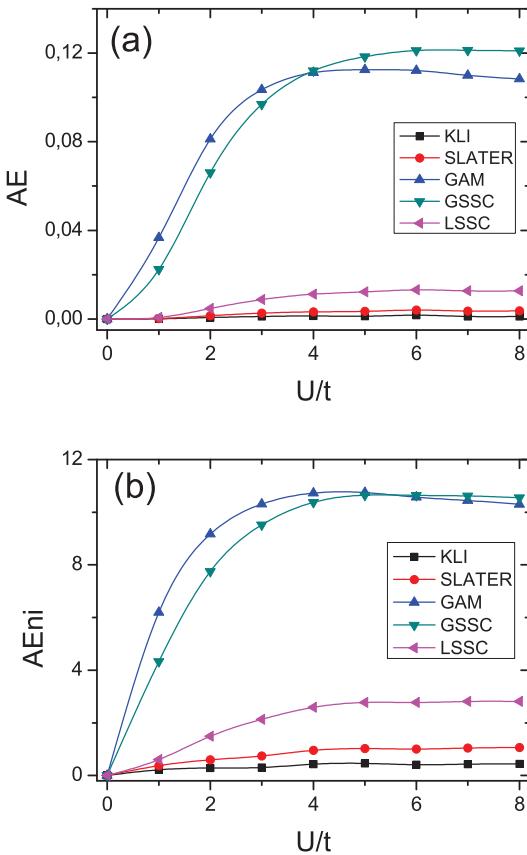


Figura 4.2 – Cadeia aberta com uma impureza atrativa central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes para  $L=15$  e  $N=4$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP (a) para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (4.13) e (b) para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (4.15).

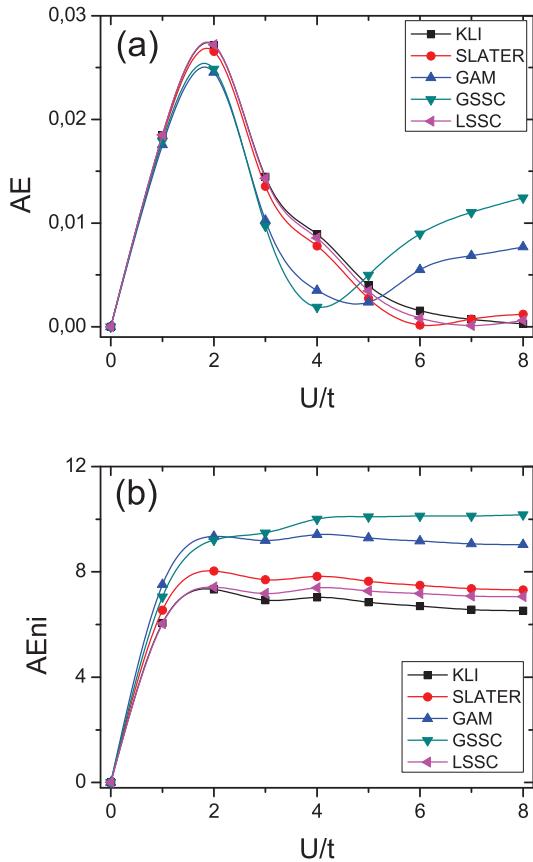


Figura 4.3 – Cadeia aberta com uma impureza repulsiva central: comparação entre diferentes implementações autoconsistentes para  $L=15$  e  $N=4$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP (a) para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (4.13) e (b) para a densidade no sítio da impureza, conforme definido na equação (4.15).

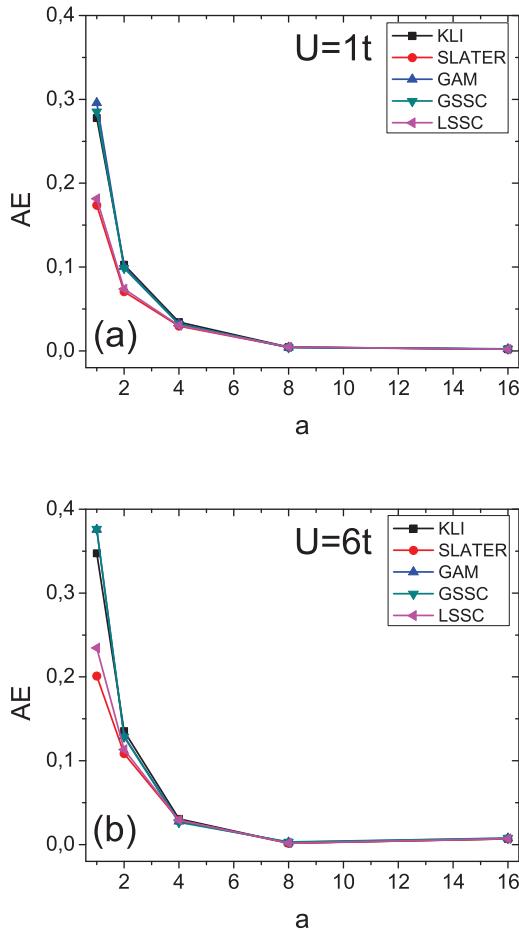


Figura 4.4 – Cadeia aberta com a presença de um potencial do tipo soft-Coulomb conforme equação (4.16) com interação (a)  $U = 1t$  e (b)  $U = 6t$ : comparação entre diferentes implementações autoconsistentes para  $L=31$  e  $N=14$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (4.13).

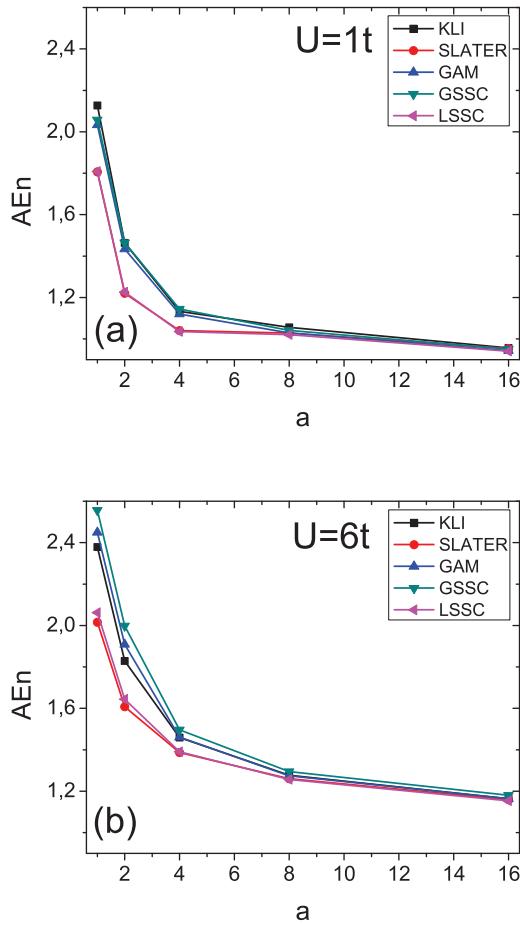


Figura 4.5 – Cadeia aberta com a presença de um potencial do tipo soft-Coulomb conforme equação (4.16) com interação (a)  $U = 1t$  e (b)  $U = 6t$ : comparação entre diferentes implementações auto-consistentes para  $L=31$  e  $N=14$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (4.14).

antes, desconsideraremos qualquer magnetização: por exemplo, para  $N = 14,5$  teremos  $N_{\uparrow} = 7,25$  e  $N_{\downarrow} = 7,25$ . Dividimos a análise em duas partes: (*i*) sem a presença de um potencial externo (figuras 4.6 e 4.7); (*ii*) com um potencial externo do tipo soft-Coulomb, posicionado de forma simétrica ao longo da cadeia e com  $a = 1$  (figuras 4.8 e 4.9). Os erros médios são os definidos nas equações (4.13) e (4.14).

Mais uma vez, os menores desvios nas energias e densidades são os advindos das implementações KLI, Slater e LSSC, com ou sem um potencial externo. A presença do potencial externo soft-Coulomb, que induz uma maior localização eletrônica, intensificou a separação em desempenho entre as abordagens.

Para todos os casos aqui considerados, é importante observar a proximidade entre os resultados Slater e LSSC, advindas de aproximações completamente distintas: enquanto que a primeira é uma simplificação da equação OEP, exigindo a derivada funcional da energia XC em relação aos orbitais KS, a segunda utiliza um método de escalonamento, necessitando apenas do funcional de energia. Para o funcional PZSIC, obter a derivação da energia com relação aos orbitais é uma tarefa bastante simples. No entanto, a mesma simplicidade pode não ocorrer diante de funcionais mais modernos como as hiper e meta GGAs. Por essa razão, vale destacar a importância dos resultados obtidos a partir da abordagem de escalonamento local LSSC.

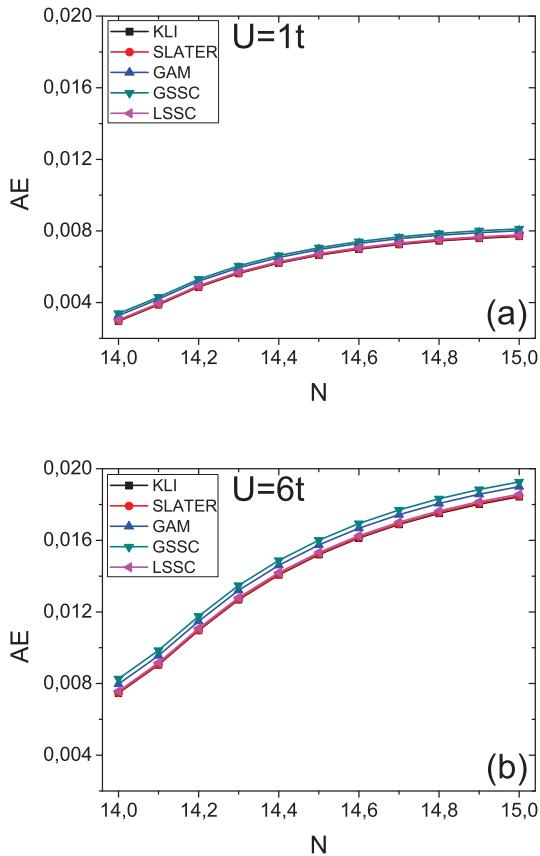


Figura 4.6 – Cadeia aberta sem impurezas com interação (a)  $U = 1t$  e (b)  $U = 6t$  em função de  $N$ : comparação entre diferentes implementações autoconsistentes para  $L=31$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (4.13).

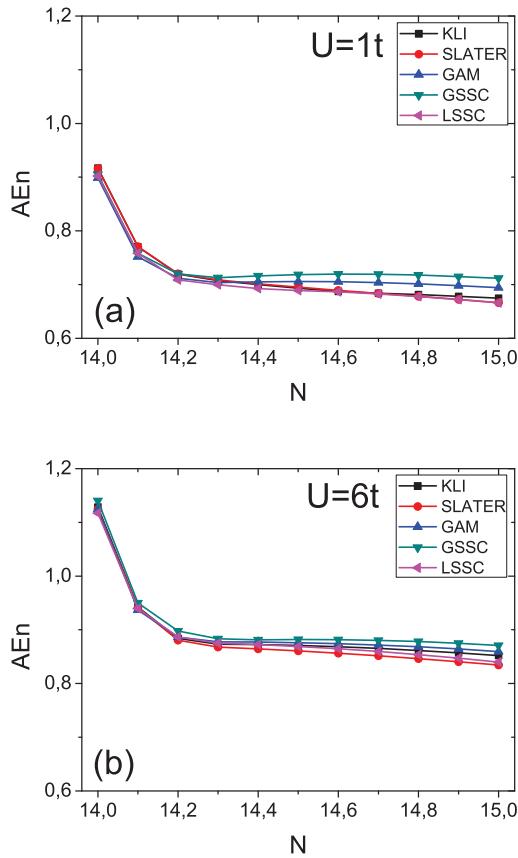


Figura 4.7 – Cadeia aberta sem impurezas com interação (a)  $U = 1t$  e (b)  $U = 6t$  em função de  $N$ : comparação entre diferentes implementações autoconsistentes para  $L=31$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (4.14).

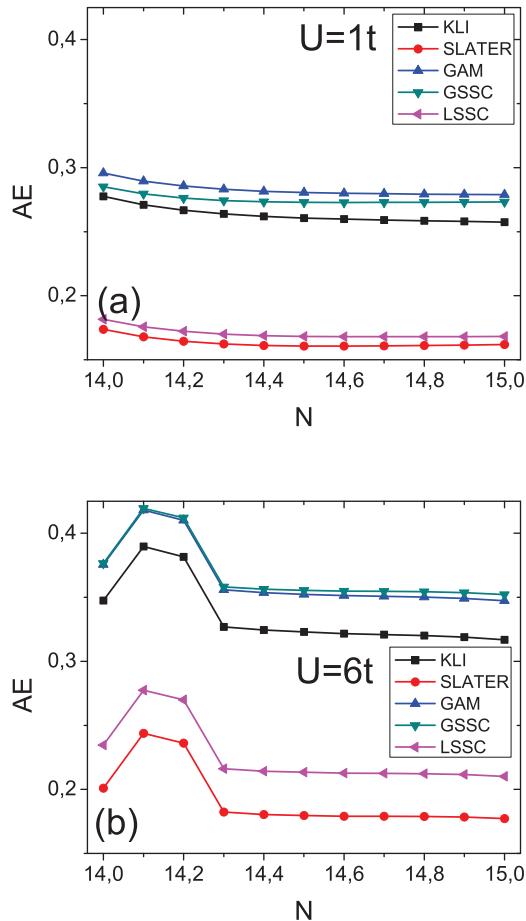


Figura 4.8 – Cadeia aberta com a presença de um potencial do tipo soft-Coulomb da equação (4.16) e com parâmetro  $a = 1$ . (a)  $U = 1t$  e (b)  $U = 6t$  em função de  $N$ : comparação entre diferentes implementações autoconsistentes para  $L=31$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as energias do estado fundamental, conforme definido na equação (4.13).

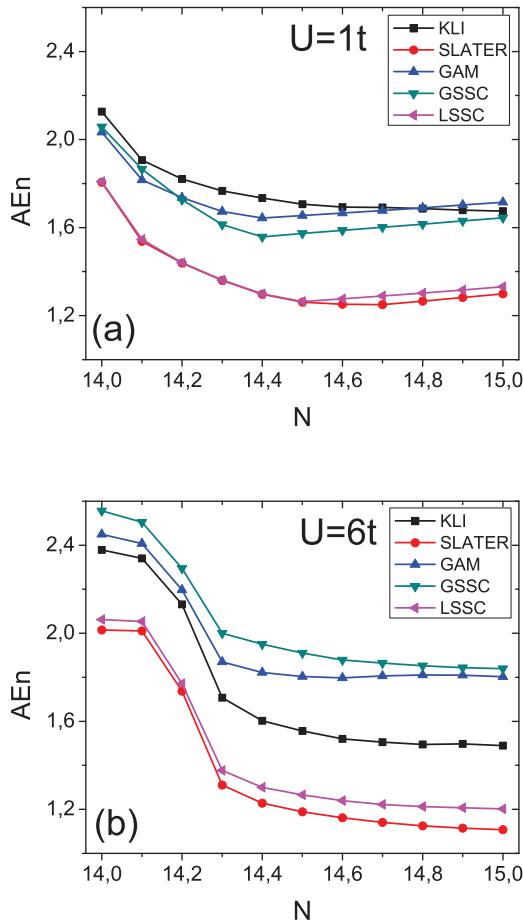


Figura 4.9 – Cadeia aberta com a presença de um potencial do tipo soft-Coulomb da equação (4.16) e com parâmetro  $a = 1$ . (a)  $U = 1t$  e (b)  $U = 6t$  em função de  $N$ : comparação entre diferentes implementações autoconsistentes para  $L=31$ . Desvios médios em relação ao procedimento OEP para as densidades do estado fundamental, conforme definido na equação (4.14).

# 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-Sham (KS), que permite obter as propriedades de sistemas de muitos corpos a partir de uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo (“potencial de Kohn-Sham”) que incorpora todos os efeitos de interação. Embora exata em princípio, a DFT necessita de aproximações para o funcional de troca e correlação (XC).

Muitos funcionais XC foram propostos nos últimos cinquenta anos, construídos a partir de resultados mais precisos e/ou experimentais, assim como a partir da satisfação de vínculos exatos conhecidos. Na medida em que sobem na hierarquia conceitual, os funcionais XC tendem a trazer consigo um aumento na complexidade da implementação computacional. Exemplos bem conhecidos são os chamados funcionais orbitais da densidade, que dependem apenas implicitamente da densidade, via dependência explícita em termos dos orbitais provenientes da equação Kohn-Sham. A maneira formalmente correta de se implementar funcionais orbitais via formalismo de Kohn-Sham requer a utilização do chamado método do potencial efetivo otimizado (OEP), que se revela demasiadamente custoso para sistemas simples de alguns poucos elétrons. Por essa razão, há raras implementações formalmente corretas de funcionais orbitais disponíveis na literatura.

Nesta dissertação utilizamos o modelo de Hubbard unidimensional (1DHM) como laboratório teórico para a investigação de estratégias para simplificar ou evitar o procedimento OEP. Como escolha de funcional orbital, optamos por trabalhar com a correção de auto-interação de Perdew e Zunger (PZSIC), aplicando-a à aproximação de densidade local desenvolvida especificamente para o 1DHM (BALDA/FN). Aproveitando a versatilidade característica de sistemas modelos como o 1DHM, consideramos diversas configurações de sistemas não homogêneos, com e sem a presença de impurezas localizadas, assim como diante de um potencial externo de longo alcance. Tudo isso,

variando o número de elétrons e o parâmetro de interação eletrônica, permitindo, inclusive, a presença de cargas fracionárias. A correção PZSIC foi implementada através do OEP, tratando observáveis físicos como a energia e densidade do estado fundamental. O objetivo principal consistiu em investigar o desempenho de estratégias que simplificam (KLI, Slater e GAM) e evitam (GSSC e LSSC) o procedimento OEP. As três primeiras emergem diretamente da equação OEP, sendo necessário conhecermos a derivada funcional da energia XC em relação aos orbitais KS. Seguindo uma abordagem mais recente, as duas últimas estratégias surgem de um processo de escalonamento, necessitando apenas conhecer o funcional de energia que se deseja implementar. Vale destacar que, levando-se em conta a estrutura de funcionais mais modernos como as hiper e meta GGAs, a não necessidade de determinar derivadas funcionais pode representar uma enorme vantagem.

Primeiro, os resultados numéricos indicaram a formação de dois grupos bem definidos: KLI, Slater e LSSC, consistentes em tamanho, apresentaram desempenho superior às abordagens GAM e GSSC, que dependem de grandezas integradas no denominador e tornam, portanto, os sistemas inseparáveis. Segundo, de uma forma geral, Slater e LSSC tenderam a se aproximar da abordagem KLI, conceitualmente mais complexa. Isso representa um ponto favorável à abordagem de escalonamento local LSSC, uma vez que ela, como mencionado anteriormente, exige apenas o funcional de energia. O aumento do parâmetro de interação eletrônica do 1DHM fez com que os desvios em relação ao procedimento OEP fossem incrementados, para todas as estratégias. Vale destacar que as abordagens GAM, Slater, GSSC e LSSC apresentaram um custo computacional bastante reduzido na comparação com KLI e, principalmente, com o OEP.

Considerando os dois principais pilares do desenvolvimento da DFT (funcionais XC mais precisos e manutenção do baixo custo computacional), a investigação aqui considerada fornece indicativos favoráveis a abordagens que apresentam baixo custo computacional e que, ao mesmo tempo, podem ser muito competitivas na comparação com o método OEP. Esse aspecto abre um grande leque de possibilidades para implementações formalmente corretas de funcionais XC modernos – que geralmente apresentam dependência orbital explícita. Por essa razão, como perspectiva de trabalhos futuros, pode-se pensar na aplicação das estratégias aqui investigadas, particularmente a LSSC, a outros funcionais orbitais, assim como, a sistemas contínuos com interação eletrônica Coulombiana de longo alcance.

# 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. et al. 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 AGRAÏT, N.; YEYATI, A.; RUITENBEEK, J. Quantum properties of atomic-sized conductors. **Physics Reports**, v. 377, n. 2–3, p. 81–279, 2003.
- 7 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.
- 8 KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: theory and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 1, p. 3–60, 2008.
- 9 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, p. 203–296, 2000.

- 10 KÜMEL, 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.
- 11 RYABINKIN, I.; KANANENKA, A.; STAROVEROV, V. Accurate and Efficient Approximation to the Optimized Effective Potential for Exchange. **Physical Review Letters**, v. 111, n. 1, p. 013001, 2013.
- 12 KOHUT, S.; RYABINKIN, I.; STAROVEROV, V. Hierarchy of model Kohn-Sham potentials for orbital-dependent functionals: A practical alternative to the optimized effective potential method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A535, 2014.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 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.
- 16 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.
- 17 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.
- 18 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.
- 19 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.
  - 20 CAPELLE, K.; CAMPO JR., V. Density functionals and model Hamiltonians: Pillars of many-particle physics. **Physics Reports**, v. 528, n. 3, p. 91–159, 2013.
  - 21 BOCKRATH, M. et al. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. **Nature**, v. 397, n. 6720, p. 598–601, 1999.
  - 22 POSTMA, H. et al Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. **Science**, v. 293, n. 5527, p. 76, 2001.
  - 23 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.
  - 24 AUSLAENDER, O. et al Experimental evidence for resonant tunneling in a Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 8, p. 1764–1767, 2000.
  - 25 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.
  - 26 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annals of Physics**, v. 84, n. 4, p. 457–484, 1927.
  - 27 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.
  - 28 PARR, R.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. New York: Oxford University Press, 1989. 352 p.
  - 29 GROSS, E.; DREIZLER, R. **Density functional theory**. New York: Plenum Press, 1995. 676 p.

- 30 MARTIN, R. **Electronic structure:** basic theory and practical methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 624 p.
- 31 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.
- 32 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.
- 33 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.
- 34 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.
- 35 COHEN, A.; MORI-SANCHEZ, P.; YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. **Science**, v. 321, n. 5890, p. 792, 2008.
- 36 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.
- 37 UNGER, H. Self-interaction correction with an explicitly density-dependent functional. **Physics Letters A**, v. 284, n. 2-3, p. 124–129, 2001.
- 38 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.
- 39 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.

- 
- 40 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.
  - 41 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.
  - 42 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.
  - 43 LIMA, M. et al Simple implementation of complex functionals: Scaled self-consistency. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 14, p. 144107, 2007.
  - 44 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.
  - 45 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.
  - 46 LIMA, N.; SILVA, M.; OLIVEIRA, L.; CAPELLE, K. Density-Functional Theory for the Hubbard Model: Numerical Results for the Luttinger Liquid and the Mott Insulator. **Progress in Theoretical Chemistry and Physics**, v. 14, p. 145–168, 2003.
  - 47 XIANLONG, G. et al Bethe ansatz density-functional theory of ultracold repulsive fermions in one-dimensional optical lattices. **Physical Review B**, v. 73, n. 16, p. 165120, 2006.
  - 48 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.
  - 49 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.



# Apêndice A DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO OEP

Comecemos com a derivação funcional que leva ao potencial local multiplicativo independente dos orbitais:

$$\begin{aligned}
 v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \\
 &= \sum_\alpha \sum_k^{N_\alpha} \int \left[ \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}') \delta n_\sigma(\mathbf{r})} \right] d^3 r' + c.c. \\
 &= \sum_\beta \sum_\alpha \sum_k^{N_\alpha} \int \int \left[ \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}') \delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \frac{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \right] \\
 &\quad d^3 r' d^3 r'' + c.c. \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

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

$$H_0 \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \psi_{k\alpha}^{(0)}, \quad (\text{A.3})$$

e

$$H \Psi_{k\alpha} = E_{k\alpha} \Psi_{k\alpha}. \quad (\text{A.4})$$

Admitindo que

$$\Psi_{k\alpha} = \psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \quad (\text{A.5})$$

e

$$E_{k\alpha} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{k\alpha}^{(2)} + \dots \quad (\text{A.6})$$

podemos escrever que

$$(H_0 + \lambda V) \left[ \psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right] \\ = \left[ \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right] \left[ \psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right]. \quad (\text{A.7})$$

Igualando as várias ordens em  $\lambda$ , 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  $\lambda$ , 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

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_k^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.22})$$

e então

$$\frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} = \sum_k^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} \left[ \frac{\delta\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{\delta\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \right]. \quad (\text{A.23})$$

Assim, via equação (A.19) obtemos

$$\frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} = \delta_{\sigma,\beta} \sum_k^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}'') + c.c. \quad (\text{A.24})$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \int v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) \frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')} d^3 r &= \sum_{\sigma} \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \sum_k^{N_{\alpha}} \int \int \int \\ &\left[ \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')} \frac{\delta v_{KS,\beta}(\mathbf{r}'')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')} d^3 r' d^3 r'' d^3 r \right] + c.c. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \int v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) \delta_{\sigma,\zeta} \sum_{k}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}''') G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''') d^3 r + c.c. = \\ \sum_{\alpha} \sum_{k}^{N_{\alpha}} \int \left[ \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{KS,\zeta}(\mathbf{r}''')} d^3 r' \right] + c.c. \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Trocando  $r$  por  $r'$ ,  $r'''$  por  $r$  e  $\alpha$  por  $\sigma$ , temos

$$\begin{aligned} \int v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \sum_{k}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d^3 r' + c.c. = \\ \sum_{k}^{N_{\sigma}} \int \left[ \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') } \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \right] d^3 r' + c.c. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Chegando finalmente na equação OEP

$$\begin{aligned} \sum_{k}^{N_{\sigma}} \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') [f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') - u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}')] G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) d^3 r' \\ + c.c. = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

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. Comecemos 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

$$\Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) = - \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{k\sigma} | u_{xc,k\sigma}[n] - f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n] | \psi_{m\sigma} \rangle}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}} \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}). \quad (\text{A.32})$$

Próximos passos:

$$\begin{aligned} \left[ \hat{h}_{KS,\sigma} - \varepsilon_{k\sigma} \right] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) &= \sum_{m=1}^{\infty} \langle \psi_{k\sigma} | u_{xc,k\sigma}[n] - f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n] | \psi_{m\sigma} \rangle \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}) \\ &\quad - \langle \psi_{k\sigma} | u_{xc,k\sigma}[n] - f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n] | \psi_{k\sigma} \rangle \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \\ &= [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) - f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})] \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \\ &\quad - (\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] - f_{k\sigma} \bar{v}_{xc,k\sigma}[n]) \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

já que

$$\sum_{m=1}^{\infty} \psi_{m\sigma}(\mathbf{r}') \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{A.34})$$

e com as definições

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3 r', \quad (\text{A.35})$$

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3 r', \quad (\text{A.36})$$

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

$$\begin{aligned} v_{KS,\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) &= [\varepsilon_{k\sigma} - \hat{t}_s] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \\ &+ [(u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) - f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r})) \\ &- (\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] - f_{k\sigma} \bar{v}_{xc,k\sigma}[n])] \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Multiplicando (A.31) por  $v_{KS\sigma}$ , temos

$$\sum_k^{N_\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) v_{KS,\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + c.c. = 0. \quad (\text{A.38})$$

Substituindo a equação (A.37) em (A.38), segue que

$$\begin{aligned} \sum_k^{N_\sigma} \{ \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) [\varepsilon_{k\sigma} - \hat{t}_s] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) - f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) \\ + f_{k\sigma} \bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \} + c.c. = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

e assim

$$\begin{aligned}
 v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = & \frac{1}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_k^{N_\sigma} \left\{ |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + f_{k\sigma}\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \right. \\
 & \left. + \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) [\varepsilon_{k\sigma} - \hat{t}_s] \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \right\} + c.c. \\
 \end{aligned} \tag{A.40}$$

Mas

$$\varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = [\hat{t}_s + v_{KS,\sigma}(\mathbf{r})] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}). \tag{A.41}$$

Então

$$\begin{aligned}
 v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = & \frac{1}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_k^{N_\sigma} \left\{ |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + f_{k\sigma}\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \right. \\
 & \left. - \psi_{k\sigma}(\mathbf{r})\hat{t}_s\Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})\hat{t}_s\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) + \psi_{k\sigma}(\mathbf{r})v_{KS,\sigma}(\mathbf{r})\Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \right\} \\
 & + c.c. \\
 \end{aligned} \tag{A.42}$$

De (A.38), o último termo da equação anterior é nulo, de forma a obtermos a equação completa OEP:

$$\begin{aligned}
 v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = & \frac{1}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_k^{N_\sigma} \left\{ |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 [u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + f_{k\sigma}\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]] \right. \\
 & \left. - \psi_{k\sigma}(\mathbf{r})\hat{t}_s\Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r})\hat{t}_s\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \right\} + c.c. \\
 \end{aligned} \tag{A.43}$$

Conforme descrevemos na seção 2.6, a primeira das simplificações para a equação OEP consiste em aproximarmos a função de Green KS (2.58), conduzindo-nos à aproximação KLI. Como caminho alternativo, desprezando os dois últimos termos da equação (A.43), obtemos novamente a aproximação KLI:

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

+ c.c.

(A.44)