

Praticamente todos os funcionais de troca e correlação (XC) apresentam dificuldades quando utilizados na descrição da dissociação molecular, mesmo quando aplicadas a moléculas simples como o  $H_2$ . Neste trabalho, investigaremos os ingredientes que o chamado potencial de Kohn-Sham (KS) deve incorporar a fim de descrever corretamente a dissociação. Especificamente, em um primeiro momento, obtemos as soluções exatas para os casos não e fortemente interagentes em sistemas modelos unidimensionais (1D) de moléculas diatômicas. Em seguida, realizamos a inversão das equações de KS para obter os potenciais de KS exatos. Desta maneira, observamos com precisão os ingredientes que os potenciais devem incorporar. Em um terceiro momento, empregamos um modelo baseado no formalismo de separação carga-spin – um comportamento conhecido de cargas interagentes confinadas em uma dimensão – que pode corrigir os cálculos do potencial de KS na direção desejada.

Orientador: Daniel Vieira

Joinville, 2018

ANO  
2018

JEAN MICHEL BRACHT | DISSOCIAÇÃO MOLECULAR VIA FORMALISMO KOHN-SHAM DA TEORIA DO  
FUNCIONAL DA DENSIDADE: INVESTIGAÇÃO EM SISTEMAS MODELOS UNIDIMENSIONAIS



**UDESC**

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DISSOCIAÇÃO MOLECULAR VIA  
FORMALISMO KOHN-SHAM DA  
TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE: INVESTIGAÇÃO EM  
SISTEMAS MODELOS  
UNIDIMENSIONAIS**

JEAN MICHEL BRACHT

JOINVILLE, 2018

JEAN MICHEL BRACHT

**Dissociação molecular via formalismo Kohn-Sham da  
teoria do funcional da densidade: investigação em  
sistemas modelos unidimensionais**

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

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vieira

Joinville

2018

Bracht, Jean Michel

Dissociação molecular via formalismo Kohn-Sham da teoria do funcional da densidade: investigação em sistemas modelos unidimensionais / Jean Michel Bracht. - Joinville , 2018.

55 p.

Orientador: Daniel Vieira

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2018.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Dissociação molecular. 3. Sistemas unidimensionais. 4. Separação carga-spin. I. Vieira, Daniel. II. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação. III. Título.

**Dissociação Molecular via Formalismo Kohn-Sham da Teoria do Funcional da  
Densidade: Investigação em Sistemas Modelos Unidimensionais**

por

**Jean Michel Bracht**

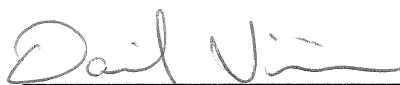
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

**MESTRE EM FÍSICA**

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

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

Banca Examinadora:



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



Dr. Julio César Sagás  
CCT/UDESC

VIDEO CONFERENCIA

Dra. Aline Luciana Schoenhalz

**Joinville, SC, 10 de agosto de 2018.**



# Agradecimentos

Agradeço à minha família, em especial minha mãe Maria Goreti e meu irmão Marcelo, pelo apoio emocional e até mesmo financeiro. A ajuda deles, mesmo que a distância, fez com que minha mudança de Ibirama para Joinville fosse menos difícil.

A minha namorada Rafaela, por sempre me motivar a continuar. Seu amor e carinho me ajudam a superar obstáculos. Cabe aqui agradecer aos seus pais, Alexandre e Maria Lúcia, que me acolheram de maneira amorosa desde que os conheci.

A todos os meus colegas de mestrado. Os momentos de tristeza e alegria compartilhados com certeza não serão esquecidos.

Não posso deixar de mencionar meus colegas de laboratório. Mateus: grande amigo, adorador de boas referências e apreciador de minhas piadas ruins. Rodrigo: o que lhe falta sobre conhecimentos gerais, sobra em apreço por promoção de meias. Flávia: “too blessed to complain”; graças a doação de uma cafeteira, deixou nossos dias mais felizes.

Aos meus professores, em especial meu orientador Daniel Vieira, que me motivou na continuação dos estudos.

Por fim, agradeço aos pagadores de impostos do Estado de Santa Catarina, responsáveis por manter a UDESC, que por sua vez forneceu suporte financeiro para o desenvolvimento dos meus estudos.



*“Em um estado sombrio nós nos encontramos... um pouco mais de conhecimento  
iluminar nosso caminho pode.”*

Mestre Yoda.





# Resumo

Praticamente todos os funcionais de troca e correlação (XC) apresentam dificuldades quando utilizados na descrição da dissociação molecular, mesmo quando aplicadas a moléculas simples como o  $H_2$ . Neste trabalho, investigaremos os ingredientes que o chamado potencial de Kohn-Sham (KS) deve incorporar a fim de descrever corretamente a dissociação. Especificamente, em um primeiro momento, obtemos as soluções exatas para os casos não e fortemente interagentes em sistemas modelos unidimensionais (1D) de moléculas diatômicas. Em seguida, realizamos a inversão das equações de KS para obter os potenciais de KS exatos. Desta maneira, observamos com precisão os ingredientes que os potenciais devem incorporar. Em um terceiro momento, empregamos um modelo baseado no formalismo de separação carga-spin – um comportamento conhecido de cargas interagentes confinadas em uma dimensão – que pode corrigir os cálculos do potencial de KS na direção desejada.

Palavras-chave: *Teoria do funcional da densidade. Dissociação molecular. Sistemas unidimensionais. Separação carga-spin.*



# Abstract

Exchange-correlation (XC) density functionals are known to provide incorrect molecular dissociation even when dealing with simple molecules as  $\text{H}_2$ . We here intend to investigate the ingredients that the so-called Kohn-Sham (KS) potential must incorporate in order to correctly describe the dissociation. Specifically, we first obtain the exact noninteracting and strongly-interacting solutions of one-dimensional (1D) models of diatomic molecules. In a second moment, we proceed an inversion of the KS equations to obtain the exact KS potentials. In this way, we observe precisely the ingredients they must incorporate. In a third moment, we employ a model based on the spin-charge separation formalism – a known behavior of interacting charges confined in one dimension – which may correct KS calculations into the desired direction.

Keywords: *Density functional theory. Molecular dissociation. One-dimensional systems. Spin-charge separation.*



# Lista de Figuras

Figura 2.1	Representação esquemática da aproximação da densidade local. . . . .	26
Figura 3.1	Potencial externo do tipo exponencial. Os parâmetros $\kappa$ , $A$ , $B$ , $d$ são definidos na equação (3.2). (a) Molécula homonuclear. Em (b) e (c), molécula heteronuclear. Em (d) realizamos um comparativo dos três modelos moleculares para uma mesma separação nuclear $d$ . . . . .	28
Figura 3.2	Representação esquemática de ocupação dos níveis quânticos. (a) Sistema não interagente, com spin e cargas juntos. (b) Sistema fortemente interagente, contendo spin e cargas separados. (c) Sistema não interagente de KS, contendo spin e cargas juntos ao custo da presença de holons. . . . .	30
Figura 4.1	Dissociação de um modelo unidimensional de moléculas do tipo $X_2$ e $XY$ : (a) e (c) perfis de densidade não interagentes; (b) e (d) fortemente interagentes, como definidos em (4.7) e (4.8), considerando a interação elétron-núcleo dada por (3.2). . . . .	36
Figura 4.2	Potenciais KS exatos para algumas separações nucleares $d$ : (a) e (b) molécula homonuclear; (c) e (d) molécula heteronuclear. . . . .	38
Figura 4.3	Potenciais HXC (situação fortemente interagente) para algumas separações nucleares $d$ : (a) molécula homonuclear e (b) heteronuclear. . . . .	38
Figura 4.4	Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre densidades exatas (não interagente e fortemente interagente) e densidades xLDA para diferentes separações nucleares $d$ e parâmetros de interação $\Lambda$ . . . . .	40
Figura 4.5	Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre os potenciais KS exatos (não interagente e fortemente interagente) e os potenciais KS xLDA para diferentes separações nucleares $d$ e parâmetros de interação $\Lambda$ . . . . .	41

Figura 4.6	Modelo de molécula heteronuclear: comparativo entre curvas exatas (não interagente e fortemente interagente) e as obtidas a partir da aproximação xLDA, para uma separação nuclear $d = 6, 0$ . (a) Perfis de densidade; (b) potenciais KS.	42
Figura 4.7	Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre densidades exatas (não interagente e fortemente interagente) e densidades SCSC/xLDA para diferentes separações nucleares $d$ e parâmetros de interação $\Lambda$ .	44
Figura 4.8	Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre os potenciais KS exatos (não interagente e fortemente interagente) e os potenciais KS SCSC/xLDA para diferentes separações nucleares $d$ e parâmetros de interação $\Lambda$ .	45
Figura 4.9	Modelo de molécula heteronuclear: comparativo entre curvas exatas (não interagente e fortemente interagente) e as obtidas a partir da aproximação SCSC/xLDA, para uma separação nuclear $d = 6, 0$ . (a) Perfis de densidade; (b) potenciais KS.	46

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE</b>	<b>19</b>
2.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER . . . . .	19
2.2	TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN . . . . .	21
2.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM . . . . .	23
2.4	APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL . . . . .	25
<b>3</b>	<b>SISTEMAS UNIDIMENSIONAIS</b>	<b>27</b>
3.1	SEPARAÇÃO CARGA-SPIN . . . . .	29
3.2	POTENCIAIS DE INTERAÇÃO E DE KOHN-SHAM . . . . .	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>33</b>
4.1	ENGENHARIA REVERSA . . . . .	33
4.2	LDA PARA DIFERENTES REGIMES DE INTERAÇÃO . . . . .	39
4.3	CORREÇÃO SCSC/xLDA . . . . .	42
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>50</b>





# 1 INTRODUÇÃO

Desde a sua formulação, a teoria do funcional da densidade (DFT) (1, 2, 3, 4, 5, 6) tornou-se uma das ferramentas mais empregadas nos cálculos de estrutura eletrônica, com vastas aplicações na Física e Química\*. Formalmente exata, o sucesso da DFT depende de aproximações precisas para os chamados funcionais de troca e correlação (XC). Seguindo o formalismo de Kohn-Sham (KS) da DFT, a utilização da equação de Schrödinger de muitos corpos é contornada através de uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo – o potencial de KS – que incorpora todos os efeitos de muitos corpos, incluindo a interação. Apesar do grande sucesso, os funcionais XC disponíveis costumam descrever incorretamente os processos de dissociação molecular, mesmo quando se lida com casos simples como uma molécula de  $H_2$ . Este é considerado um dos principais desafios modernos para a DFT (7, 8, 9, 10, 11).

Neste trabalho, os processos de dissociação são revisitados, considerando sistemas modelos de moléculas unidimensionais (1D). A escolha unidimensional é principalmente motivada pela simplificação computacional, já que a diagonalização matricial pode ser implementada de maneira direta, sem a necessidade da utilização de funções de base, por exemplo. Assim, trata-se de um problema genuíno de autovalores e autovetores. De qualquer forma, acreditamos que a investigação da física envolvida em situações unidimensionais pode ser utilizada para obter informações sobre os ingredientes que os potenciais de KS devem incorporar a fim de tratarmos com precisão a dissociação molecular em um ambiente tridimensional, ou seja, no ganho de conhecimento sobre como construir funcionais XC mais precisos. Por essas razões, sistemas 1D têm sido cada vez mais utilizados na literatura recente vinculada ao desenvolvimento da DFT (12, 13, 14).

Neste trabalho, primeiramente obteremos as soluções exatas para moléculas diatômi-

---

\*Pelo desenvolvimento da DFT, Walter Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel em Química no ano de 1998, compartilhando-o com John A. Pople, que, por sua vez, foi laureado pelo desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

cas 1D com elétrons não e fortemente interagentes, tanto em casos homonucleares como heteronucleares. Mostraremos que ambos os limites de interação eletrônica podem ser obtidos exatamente a partir de casos não interagentes. Em seguida, por meio de um processo de inversão da equação de KS, que chamaremos de “engenharia reversa”, obteremos os potenciais de KS exatos em função das separações nucleares. Subtraindo os potenciais externos, obteremos exatamente os potenciais de Hartree + troca e correlação (HXC) (nos limites de elétrons não e fortemente interagentes). Assim, demonstraremos claramente os ingredientes que os potenciais de KS (ou HXC) devem conter a fim de descrever corretamente a dissociação molecular dos sistemas modelos aqui escolhidos.

Na sequência, apresentaremos uma análise considerando a aproximação da densidade local apenas para o funcional de troca, desprezando a correlação (xLDA). Tal funcional é disponível na literatura em função de diferentes parâmetros, cujas variações podem simular efeitos de interações eletrônicas fracas e fortes. Em seguida, a fim de incluir efeitos de correlação, consideraremos uma construção que leva em conta o fenômeno da separação carga-spin, conhecido por estar presente em sistemas eletrônicos confinados em uma dimensão. Nesse sentido, a chamada aproximação de separação carga-spin (SCSC), combinada com a xLDA, dará origem a um funcional XC completo, com parâmetros abertos que podem simular diferentes magnitudes de interação eletrônica.

Em síntese, este trabalho está assim organizado: no capítulo 2 apresentaremos os fundamentos da teoria do funcional da densidade, abordando princípios para o tratamento da física de muitos corpos e o chamado teorema de Hohenberg-Kohn, assim como, o formalismo que leva às equações de Kohn-Sham. No capítulo 3 discutiremos a física de sistemas unidimensionais, apresentando a ideia da separação carga-spin e da correção SCSC, bem como, o potencial de interação exponencial escolhido para este trabalho. O capítulo 4 é dedicado aos resultados e discussões, em que apresentaremos uma investigação comparativa envolvendo a dissociação de sistemas modelos unidimensionais, nos limites não e fortemente interagentes, tanto no caso homonuclear como heteronuclear. Por fim, no capítulo 5 apresentaremos as conclusões e perspectivas.

## 2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Parte fundamental nos campos de estudo da Física e da Química, o tratamento do problema quântico de muitos corpos foi, e ainda é, um dos principais desafios da mecânica quântica, quando tratado diretamente via equação de Schrödinger. Diante desse cenário, surge a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (1,2,3,4,5,6), considerada hoje uma das principais ferramentas para o cálculo da estrutura eletrônica. Introduzida por W. Kohn e P. Hohenberg em 1964, a DFT, ao considerar a densidade eletrônica como variável chave, constitui uma alternativa aos métodos tradicionais da física e química quântica, expressos essencialmente em termos da função de onda de muitos corpos (elétrons e núcleos).

O formalismo da DFT é, em princípio, exato, necessitando, no entanto, de aproximações para os chamados funcionais de troca e correlação (XC), pois não os conhecemos com exatidão. Portanto, o desenvolvimento da DFT tem sido sobretudo direcionado à busca de boas aproximações para esses funcionais (15,16), conforme abordaremos nos capítulos seguintes.

### 2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

As propriedades de um sistema quântico qualquer de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, independente do tempo e não relativístico, podem ser determinadas via solução da equação

de Schrödinger, escrita da seguinte forma:

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

com  $\Psi$  sendo a chamada função de onda de muitos corpos, em que  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  rotulam respectivamente, as posições dos elétrons e dos núcleos. O Hamiltoniano completo de muitos corpos é dado por:

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

dado que  $m_Z$  e  $Z$  representam, respectivamente, a massa e carga dos núcleos;  $m_e$  e  $e$  são a massa e carga dos elétrons. Descrevendo cada membro da equação, temos que o primeiro termo representa a energia cinética dos núcleos; o segundo termo descreve a energia cinética dos elétrons; o terceiro caracteriza as interações núcleo-núcleo; o quarto as interações elétron-núcleo e o último termo corresponde às interações elétron-elétron.

Uma primeira aproximação pode ser feita ao verificar que as dinâmicas de elétrons e núcleos são diferenciadas, sendo essa distinção ocasionada pelo contraste entre as suas massas. Núcleos são muito mais massivos do que elétrons. Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer (17) “divide” o Hamiltoniano completo em duas partes, com dinâmicas aproximadamente desacopladas, de núcleos e elétrons (18). Assim, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, é usual considerarmos apenas a parte eletrônica, com as posições dos núcleos mantidas como parâmetros fixos. Desse modo, a equação de Schrödinger é reescrita como:

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

com o Hamiltoniano sendo dado por:

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

Apesar da simplificação proporcionada pela aproximação de Born-Oppenheimer, resolver a equação (2.3) com o Hamiltoniano (2.4) continua sendo uma tarefa de elevado

custo computacional\*, sendo viável apenas para sistemas com alguns poucos elétrons ( $N \lesssim 10$ ) (3). Por essa razão, muito do que tem sido desenvolvido na área de Física Quântica de muitos corpos nas últimas décadas consiste em buscar alternativas eficientes (e precisas) de se lidar com esse complexo problema. Uma dessas alternativas é a DFT, que descreveremos com mais detalhes na sequência.

## 2.2 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

A partir do artigo de 1964 escrito por Hohenberg e Kohn (1), ficou demonstrado ser possível utilizar a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  (densidade de probabilidade) como variável chave no tratamento do problema quântico de muitos corpos. Através dessa densidade de probabilidade é possível obter, de maneira exata, a energia do estado fundamental  $E_0$  (15). O teorema de Hohenberg-Kohn deixa claro que o potencial externo, a menos de uma constante aditiva, é um funcional único da densidade  $n(\mathbf{r})$  (19). Conseguimos reescrever a equação (2.4) do seguinte modo:

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

com  $\hat{T}$  sendo o termo que corresponde à energia cinética,  $\hat{U}_{ee}$  caracteriza a interação elétron-elétron e  $\hat{V}_{\text{ext}}$  designa a energia associada ao potencial externo ao qual o sistema eletrônico é submetido.

Com o intuito de provar o teorema de Hohenberg-Kohn, propomos dois potenciais  $\hat{V}_{\text{ext}}$  e  $\hat{V}'_{\text{ext}}$  que forneçam a mesma densidade  $n(\mathbf{r})$  no estado fundamental. Assim sendo, sejam dois Hamiltonianos  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$  caracterizados por esses dois potenciais. Vinculando-os a duas

---

\*Convém destacar que apenas para sistemas com  $N = 1$  elétron há soluções analíticas exatas, como é o caso do átomo de Hidrogênio.

funções de onda  $\Psi$  e  $\Psi'$ , obtemos:

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

no qual utilizamos a relação:

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

Devemos lembrar que os sinais de desigualdade advêm do princípio variacional. Do mesmo modo, conseguimos a expressão:

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

Então, somando as equações (2.6) e (2.8), temos

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

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

Com isso, podemos especificar qualquer sistema quântico por meio da densidade eletrônica como variável chave. A questão seguinte a ser apresentada, diz respeito a maneira de implementar o formalismo da DFT. No artigo de Walter Kohn e Lu Jeu Sham de 1965 (2), os autores propuseram uma alternativa para contornar a resolução da equação de Schrödinger de muitos corpos interagentes, utilizando uma equação equivalente de partículas não interagentes, no entanto, submetidas a um potencial efetivo que inclui os efeitos da interação, assim descrito na sequência.

## 2.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Dado um sistema não interagente (NI) submetido a um potencial efetivo, a equação de Schrödinger correspondente será<sup>†</sup>:

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

forneendo a seguinte densidade de probabilidade:

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

$f_{k\sigma}$  corresponde ao número de ocupação do orbital  $k\sigma$ , o qual, conforme o princípio de exclusão de Pauli, pode ter um número de preenchimento não-inteiro de  $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$ .  $\sigma$  denota as orientações possíveis de spin  $\{\uparrow, \downarrow\}$ .

De outra forma, para um sistema eletrônico interagente, torna-se possível escrever a equação da energia total do seguinte modo:

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

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

$$E[n] = T_s[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{X}}[n] + E_{\text{C}}[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.14)$$

com  $T_s[n]$  representando a energia cinética de elétrons não interagentes,  $E_{\text{H}}[n]$  caracteriza a energia de Hartree, portanto, trata-se de uma aproximação clássica da energia de interação entre as partículas.  $E_{\text{X}}[n]$  denota a energia de troca, a qual não possui análogo clássico e advém da antissimetrização da função de onda como consequência do princípio de exclusão de Pauli. O termo  $E_{\text{C}}[n]$  representa a energia de correlação, abrangendo todas as correções para as aproximações efetuadas nas energias cinética e de interação. Comumente, unimos os termos de troca e correlação em um único termo, denominado funcional de troca e correlação:

$$E_{\text{XC}}[n] = E_{\text{X}}[n] + E_{\text{C}}[n]. \quad (2.15)$$

---

<sup>†</sup>Neste trabalho, utilizaremos unidades atômicas, com  $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ .



Kohn e Sham propuseram uma minimização para a equação da energia total, com o intuito de obter a distribuição da densidade no estado fundamental. Desta forma, realizando uma minimização funcional vinculada ao número total de elétrons  $N = \int n(\mathbf{r}) d^3r$ , obtemos:

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

com  $\mu$  sendo um multiplicador de Lagrange. Portanto:

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

visto que  $V_{\text{ext}}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) d^3r$ . Já para o sistema não interagente, temos que:

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

Assim, igualando as equações (2.17) e (2.18), obtemos a expressão para o potencial efetivo, fornecido por:

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

com

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

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

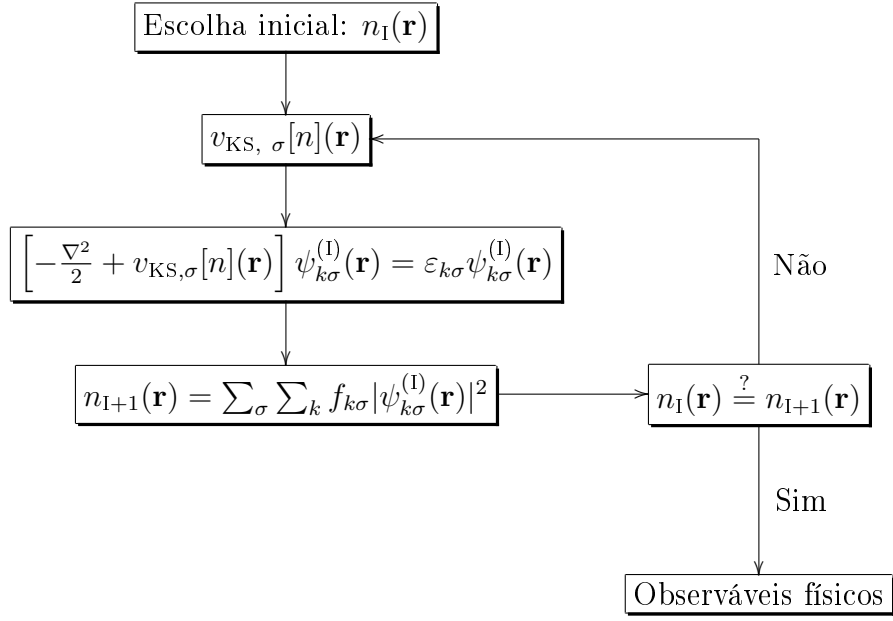
Concluindo, com a substituição do potencial efetivo na equação (2.10), obtemos, as agora designadas, **equações de Kohn-Sham**:

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

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

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

Desse modo, partindo de uma equação não interagente, obtemos a mesma densidade do estado fundamental que alcançaríamos se, pelo contrário, resolvêssemos a equação de Schrödinger para o sistema interagente. A equação de Kohn-Sham é solucionada através do ciclo de autoconsistência, demonstrado no esquema a seguir:



Conforme mencionado anteriormente, em princípio a DFT é exata, porém, devido ao desconhecimento de todas as características de um potencial de troca e correlação (XC) exato, a DFT necessita de boas aproximações para esse funcional. É comum que uma das aproximações mais utilizadas para os funcionais XC seja a *Aproximação da Densidade Local*, que discutiremos na seção subsequente.

## 2.4 APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL

Um grande número de aproximações para o funcional XC apareceram na história do desenvolvimento da DFT. Porém, a aproximação mais simples e uma das mais utilizadas, indubitavelmente, foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 (1): a aproximação da densidade local (LDA). De forma geral, temos que

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

em que  $\epsilon_{XC}^{\text{Hom}}[n]$  representa a energia de troca e correlação por volume de um sistema homogêneo com densidade  $n$ . Uma representação esquemática da aproximação LDA é apresentada na figura 2.1: um sistema heterogêneo é tratado como a soma de vários sistemas homogêneos infinitesimais, cada qual possuindo uma densidade uniforme  $n$ . Assim, a energia  $E_{XC}[n]$  do sistema heterogêneo é aproximada localmente utilizando a densidade de energia de troca e correlação de sistemas homogêneos,  $\epsilon_{XC}^{\text{Hom}}[n]$ .

### Aproximação da Densidade Local - LDA

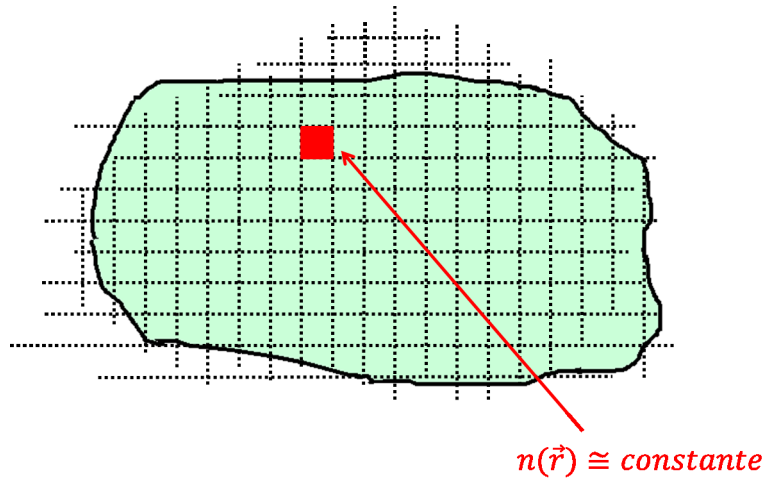


Figura 2.1 – Representação esquemática da aproximação da densidade local.

Independentemente do grande sucesso dessa aproximação, são conhecidas as limitações ao descrever alguns vínculos exatos, como a transição entre sistemas fracamente e fortemente interagentes (7), além da constância dos autovalores Kohn-Sham diante de cargas fracionárias (16). Também, outro problema típico da LDA é o chamado *erro de auto-interação* (SIE) (20,21,22,23,24): quando aplicada a sistemas com  $N = 1$  elétron, um cálculo Kohn-Sham/LDA leva a resultados incorretos para o espectro de energias e densidades. Especificamente, o SIE decorre do fato de a LDA prever uma interação espúria entre elétrons mesmo em situações monoeletrônicas. Por essa razão, ao longo da história surgiram as chamadas *correções de auto-interação* (SIC) (23), que tornam funcionais como a LDA exatos quando aplicados a sistemas com  $N = 1$  elétron<sup>‡</sup>.

<sup>‡</sup>É claro que o objetivo da DFT não é abordar problemas com  $N = 1$  elétron, já que esses costumam possuir soluções analíticas exatas. No entanto, é sabido que o SIE de funcionais como a LDA é propagado para sistemas com  $N > 1$ , introduzindo o chamado N-SIE (25).

### 3 SISTEMAS UNIDIMENSIONAIS

A utilização de sistemas unidimensionais (1D) tem por objetivo o aperfeiçoamento de cálculos de estrutura eletrônica, devido a relativa simplicidade de implementação computacional. Portanto, esses sistemas constituem incríveis laboratórios teóricos. Com o advento da DFT, sistemas 1D podem ser utilizados para investigar vínculos dos potenciais XC, e, assim, fornecer uma percepção sobre o que deve ser incorporado, por exemplo, em descrições tridimensionais.

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

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

O potencial externo  $v_{\text{ext}}$  adotado neste trabalho será do tipo exponencial, dado por:

$$v_{\text{ext}}(x) = -A e^{[-\kappa |x-(d/2)|]} - B e^{[-\kappa |x+(d/2)|]}, \quad (3.2)$$

em que os coeficientes  $\kappa$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $d$  são parâmetros que caracterizam a interação nuclear. O parâmetro  $\kappa$  controla o decaimento da exponencial, o parâmetro  $d$  representa a separação entre os núcleos. Os parâmetros  $A$  e  $B$  definem a interação local, de modo que, quando  $A = B$  teremos, por exemplo, uma molécula diatômica homonuclear; do contrário, teremos uma molécula diatômica heteronuclear. O potencial exponencial pode ser uma alternativa viável em comparação a potenciais do tipo “soft-Coulomb”, uma vez que são de mais fácil implementação computacional (13). Algumas curvas para o potencial externo são apresentadas na figura 3.1.

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

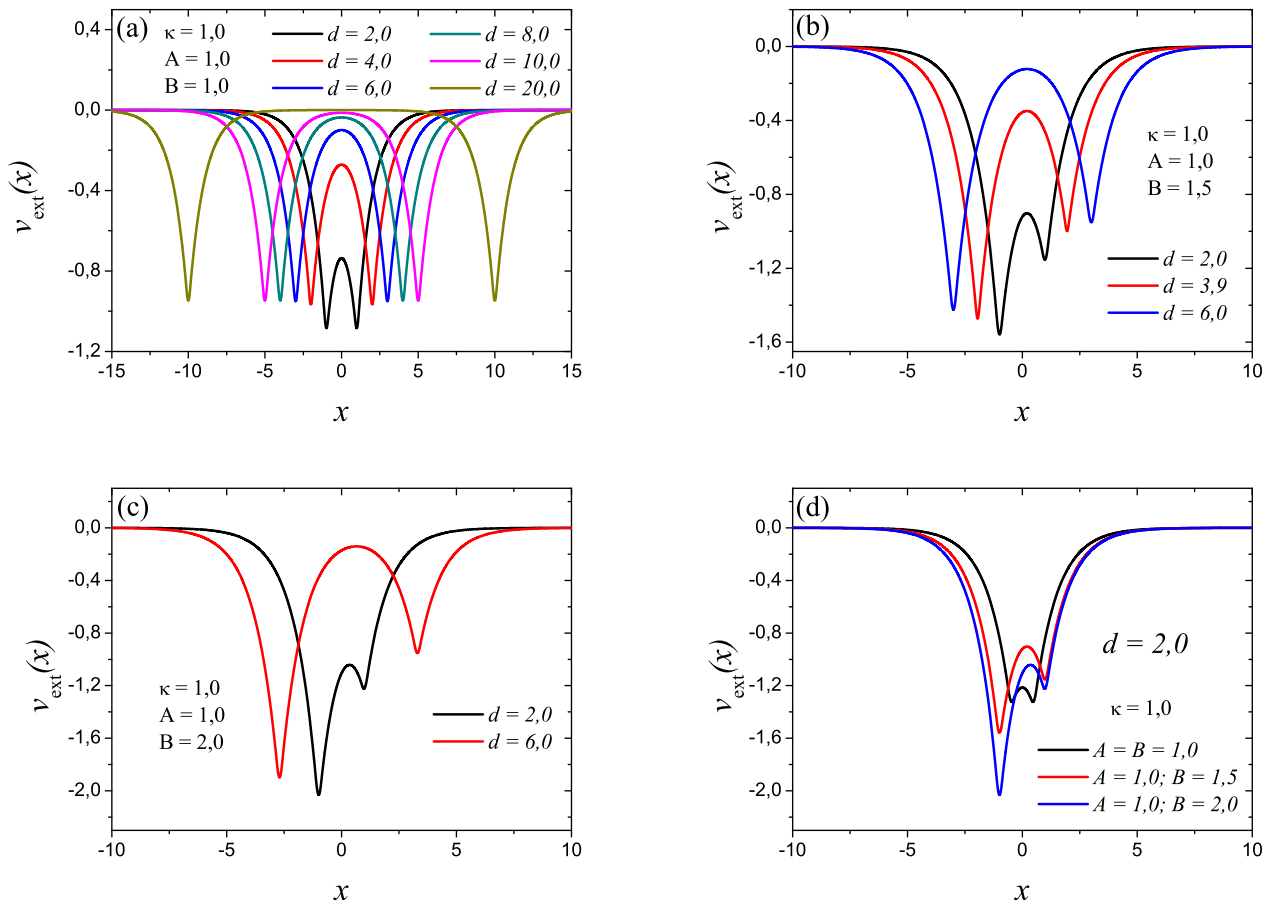


Figura 3.1 – Potencial externo do tipo exponencial. Os parâmetros  $\kappa$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $d$  são definidos na equação (3.2). (a) Molécula homonuclear. Em (b) e (c), molécula heteronuclear. Em (d) realizamos um comparativo dos três modelos moleculares para uma mesma separação nuclear  $d$ .

### 3.1 SEPARAÇÃO CARGA-SPIN

Os chamados líquidos de Tomonaga-Luttinger são uma classe especial a qual os sistemas unidimensionais pertencem (26,27,28,29,30). Conforme a teoria relacionada a esses líquidos, pode-se desacoplar o Hamiltoniano de sistemas 1D em duas contribuições completamente separadas, uma correspondente apenas ao spin e a outra relacionada a carga, ou seja:

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

onde  $\hat{H}_\beta$  caracteriza o termo que contém apenas a parte de spin e  $\hat{H}_\rho$  apenas a carga. Esse hamiltoniano também pode ser escrito como:

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

no qual o termo  $\hat{H}_0$  corresponde ao Hamiltoniano da energia cinética não interagente e o segundo termo  $\hat{H}_I$  abrange todos os efeitos da interação.

A separação carga-spin tem por princípio separar o elétron em duas entidades independentes, *spinons* que contém apenas a informação do spin e os *chargons*, que possuem apenas as cargas dos elétrons (28,31,32). Evidências de observações experimentais em ligas de óxidos de cobre-estrôncio (33,34,35) corroboram este mecanismo. Para um sistema não interagente de Kohn-Sham (KS), por sua vez, temos que carga e spin se mantêm acoplados, e isso faz com que abordagens convencionais como, por exemplo, a LDA, tornem-se imprecisas para a descrição de sistemas fortemente interagentes (28).

A ideia original (28) está representada na figura 3.2: é proposto que os estados ocupados de um sistema de KS não interagente sejam construídos mantendo carga e spin juntos, ao custo da presença de *holons* (antipartículas dos chargons), sendo sua densidade aqui especificada por  $n^+(x)$ . Desse modo, é possível reescrever o potencial de KS considerando-o um funcional que dependa de  $n^{\text{KS}}(x)$  e  $n^+(x)$ , conforme definido na equação a seguir:

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

de tal modo que,

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

$\langle H_I \rangle$  é o rótulo relacionado ao valor esperado do termo de interação de  $\hat{H}$ , conforme proposto na equação (3.4). Esse é o cerne da chamada correção de separação carga-spin (SCSC). O fator  $1/2$  na equação (3.6) evita a dupla ocupação e, devido aos holons serem as antipartículas dos chargons, o sinal negativo será assumido no potencial de KS.

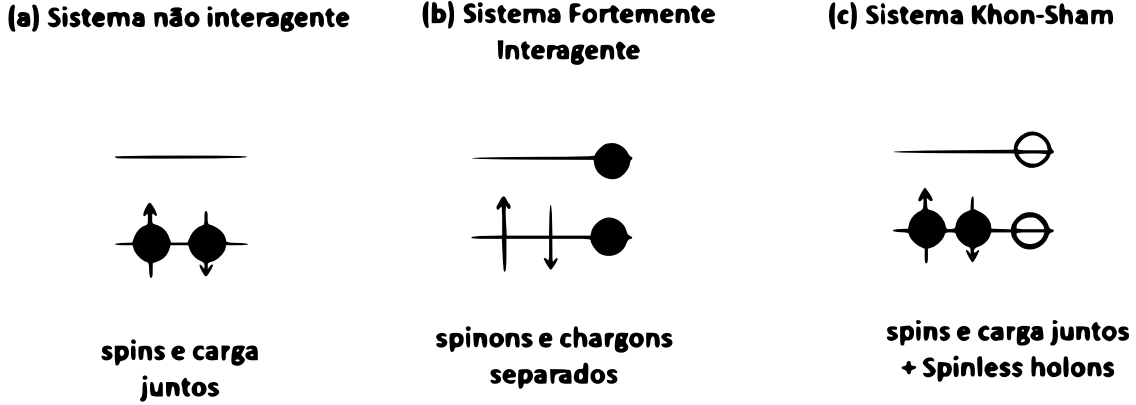


Figura 3.2 – Representação esquemática de ocupação dos níveis quânticos. (a) Sistema não interagente, com spin e cargas juntos. (b) Sistema fortemente interagente, contendo spin e cargas separados. (c) Sistema não interagente de KS, contendo spin e cargas juntos ao custo da presença de holons.

## 3.2 POTENCIAIS DE INTERAÇÃO E DE KOHN-SHAM

O potencial de interação exponencial (13,14), é dado por:

$$v_{\text{int}}(x_i, x_j) \equiv v_{\text{exp}}(x_i, x_j) = \Lambda e^{[-\zeta |x_i - x_j|]}, \quad (3.7)$$

em que os coeficientes  $\zeta$  e  $\Lambda$  são parâmetros que caracterizam a interação eletrônica, controlando o decaimento da exponencial e a interação local, respectivamente.

Trabalhos recentes têm construído potenciais XC apenas para parâmetros fixos  $\Lambda$  e  $\zeta$ , sem a possibilidade de variação. No entanto, como já mencionado por Helbig *et al.* (36), a variação desses parâmetros pode ser justamente utilizada para estudar a transição de sistemas fracamente para fortemente interagentes. Neste trabalho, no entanto, preferimos utilizar apenas as energias de troca, que possuem solução analítica, pois a rigor, teríamos de reconstruir as aproximações de correlação a fim de generalizar a dependência com os parâmetros dos potenciais. No caso da LDA, por exemplo, isso levaria à necessidade da solução numérica precisa de sistemas homogêneos, para quaisquer valores de  $\Lambda$  e  $\zeta$ . O complemento de correlação, conforme será descrito, será dado através da correção de separação carga-spin (SCSC).

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

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j=1}^{N_{\sigma}} \int \int \psi_{i\sigma}^*(x') \psi_{i\sigma}(x) v_{ee}(x-x') \psi_{j\sigma}^*(x') \psi_{j\sigma}(x) dx dx', \quad (3.8)$$

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

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = \int \epsilon_X^{\text{Hom}}[n(x)] dx, \quad (3.9)$$

ou seja, precisamos apenas da solução da equação (3.8) para sistemas homogêneos. O potencial de troca LDA (xLDA), então, será escrito como:

$$v_X^{\text{LDA}}[n](x) = \frac{\delta E_X^{\text{LDA}}[n(x)]}{\delta n(x)}. \quad (3.10)$$

Para o potencial de interação do tipo exponencial temos que a energia de troca por unidade de comprimento  $\epsilon_X^{\text{Hom}}[n]$  de um sistema homogêneo com densidade  $n$  é dada por (13,14):

$$\epsilon_X^{\text{Hom}}[n] = \frac{\Lambda\zeta}{2\pi^2} \left[ \ln \left( 1 + \frac{n^2\pi^2}{\zeta^2} \right) - \frac{2n\pi}{\zeta} \arctan \left( \frac{n\pi}{\zeta} \right) \right]. \quad (3.11)$$

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

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = \frac{\Lambda\zeta}{2\pi^2} \int \left[ \ln \left( 1 + \frac{\pi^2}{\zeta^2} n(x)^2 \right) - \frac{2\pi}{\zeta} n(x) \arctan \left( \frac{\pi}{\zeta} n(x) \right) \right] dx. \quad (3.12)$$

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

$$v_X^{\text{LDA}}[n](x) = -\frac{\Lambda}{\pi} \arctan \left( \frac{\pi n(x)}{\zeta} \right). \quad (3.13)$$



Assim, por fim, podemos escrever a equação para o potencial de Kohn-Sham para a xLDA unidimensional, neste caso, exponencial:

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

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

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

Assim:

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

com  $v_{ee}(x - x')$  também indicando o potencial de interação do tipo exponencial.

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

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

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

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

O potencial KS SCSC/xLDA da equação (3.18) não é um funcional derivado de um funcional de energia XC conhecido, isto é, trata-se de uma correção direta para o potencial KS. Apesar disso, a utilização de potenciais como “sementes” tem sido considerada uma rota promissora para novos desenvolvimentos na DFT (37, 38, 39, 40, 41). Também, vale destacar que a nossa proposta de funcional XC permite *quaisquer* escolhas para os parâmetros  $\Lambda$  e  $\zeta$ , quase que sem aumento de incremento computacional, e *sem* a necessidade de construir novos funcionais de correlação. Um outro aspecto importante, que gerou muitos trabalhos nas últimas décadas de desenvolvimento da DFT, é que o potencial SCSC da equação (3.18) é *livre* do erro de auto-interação, ou seja, em uma situação monoelétrica ( $N = 1$ ) a equação (3.18) será *exata*, prevendo apenas a contribuição do potencial externo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos um estudo sistemático envolvendo modelos de moléculas unidimensionais, buscando a correta descrição da dissociação via formalismo KS da DFT. Em síntese, procederemos dois tipos de análise: *(i)* gerar, através da inversão das equações de Kohn-Sham, potenciais exatos que descrevam a dissociação molecular; *(ii)* construir potenciais efetivos aproximados que contenham os ingredientes necessários para a correta caracterização da dissociação molecular.

Com base no que propomos acima, especificamente em relação à primeira análise, podemos colocar as seguintes perguntas: qual deve ser o comportamento do potencial exato na descrição de moléculas em dissociação? Quais são os elementos que o potencial de Kohn-Sham deve conter? Essas indagações serão consideradas nas seções seguintes.

### 4.1 ENGENHARIA REVERSA

De uma forma bastante simplificada, podemos definir engenharia reversa como um processo inverso no qual tenta-se compreender e depois melhorar a construção e operação de algum tipo de dispositivo, cuja funcionalidade e princípios de design são, a princípio, desconhecidos (42).

O procedimento de engenharia reversa ocorre quando invertemos as equações de KS através de um ciclo auto-consistente (28), da seguinte maneira: Passo 1: introduzimos um palpite inicial para o potencial de KS  $v_{\text{KS}}^0(x)$ , por exemplo, esse pode conter apenas o termo de Hartree para um sistema uniforme. Passo 2: Determinamos os perfis de densidade

$n^0(x)$  obtidos do  $v_{\text{KS}}^0(x)$ . Passo 3: Comparamos  $n^0(x)$  com os perfis de densidade exatos  $n^{\text{exato}}(x)$ . Passo 4: Se  $n^0(x) < n^{\text{exato}}(x)$ ,  $v_{\text{KS}}^1(x) = v_{\text{KS}}^0(x) - \delta$ ; se  $n^0(x) > n^{\text{exato}}(x)$ ,  $v_{\text{KS}}^1(x) = v_{\text{KS}}^0(x) + \delta$ , com  $\delta \lesssim 1 \times 10^{-5}$ . O ciclo  $2 \rightarrow 4$  é repetido  $\gamma$  vezes até que  $n^\gamma(x) \approx n^{\text{exato}}(x)$ , com uma precisão de  $\sim 0.1\%$ .

Consideremos um sistema 1D com  $N = 2$  elétrons (de spins opostos). Além disso, vamos considerar que os elétrons do nosso modelo de molécula unidimensional sejam partículas não interagentes submetidas apenas ao potencial dos núcleos (potencial externo). Nesse caso, as funções de onda totais, para os limites não interagentes (NI) e fortemente interagentes (FI), são dadas por:

$$\Psi^{\text{NI}}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(x_1) \phi_\beta(x_2) + \phi_\alpha(x_2) \phi_\beta(x_1)] \chi_{\uparrow, \downarrow}, \quad (4.1)$$

$$\Psi^{\text{FI}}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(x_1) \phi_\beta(x_2) - \phi_\alpha(x_2) \phi_\beta(x_1)] \chi_{\uparrow, \downarrow}, \quad (4.2)$$

onde  $\phi_\zeta(x)$  são orbitais de partículas sem interação, com  $\alpha$  e  $\beta$  rotulando o conjunto completo de números quânticos (sem spin), sendo solução da seguinte equação de Schrödinger não interagente:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + v_{\text{ext}}(x) \right] \phi_k(x) = \varepsilon_k \phi_k(x). \quad (4.3)$$

Em uma formulação esquemática,  $\chi_{\uparrow, \downarrow}$  são os componentes de spin da função de onda total  $\Psi$ . Observe que, considerando o estado fundamental, o limite NI é caracterizado por  $\alpha = \beta$ , enquanto o limite FI, por  $\alpha \neq \beta^*$ , com os perfis de densidade fornecidos por:

$$n^{\text{NI}}(x) = 2 \int |\Psi^{\text{NI}}(x, x_2)|^2 dx_2 = 2 |\phi_\alpha(x)|^2 \quad (4.4)$$

e

$$n^{\text{FI}}(x) = 2 \int |\Psi^{\text{FI}}(x, x_2)|^2 dx_2 = |\phi_\alpha(x)|^2 + |\phi_\beta(x)|^2. \quad (4.5)$$

A generalização de  $\Psi$  para qualquer número de elétrons é dada por um determinante de

---

\*Note que a função de onda espacialmente antisimétrica de (4.2) faz com que os elétrons fiquem o mais distante possível, como requerido pelo limite de interação forte.

Slater  $N \times N$ , escrito como:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(x_1) & \cdots & \phi_\beta(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\alpha(x_N) & \cdots & \phi_\beta(x_N) \end{vmatrix}, \quad (4.6)$$

com os perfis de densidade, considerando uma situação não polarizada ( $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$ ), dados por:

$$n^{\text{NI}}(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i(x)|^2 \quad (4.7)$$

e

$$n^{\text{FI}}(x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2. \quad (4.8)$$

As equações (4.1) – (4.8) resumem o chamado mapeamento Bóson-Férmion (43,8), para o qual podemos utilizar orbitais de partículas simples  $\phi_\zeta(x)$  para simular tanto elétrons não interagentes como fortemente interagentes. A diferença estará unicamente nas ocupações orbitais, com uma dupla ocupação para o caso NI e ocupação simples na situação FI.

Na figura 4.1 apresentamos perfis de densidade não interagentes e fortemente interagentes para o processo de dissociação de um modelo 1D de moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares genéricas. Consideramos sistemas com efetivamente  $N = 2$  elétrons, que podem representar apenas os elétrons de valência (considerando um pseudopotencial nuclear construído pelos núcleos e elétrons mais internos), uma vez que sabemos que os elétrons de valência desempenham o papel principal nos processos dissociativos.

A partir das figuras 4.1 (a) e (b), considerando uma situação homonuclear, a diferença entre os regimes NI e FI é claramente notada para separações nucleares  $d$  pequenas\*. Na medida em que a molécula dissocia em dois átomos isolados, ambos os regimes tendem a produzir os mesmos perfis de densidade, uma vez que a interação elétron-elétron passa a ser desprezível. De 4.1 (c) e (d), os casos heteronucleares, a ausência de interação, como visto no painel (c), faz com que os elétrons estejam quase inteiramente em torno do

---

\*Todas as separações apresentadas neste trabalho estão em unidades atômicas.

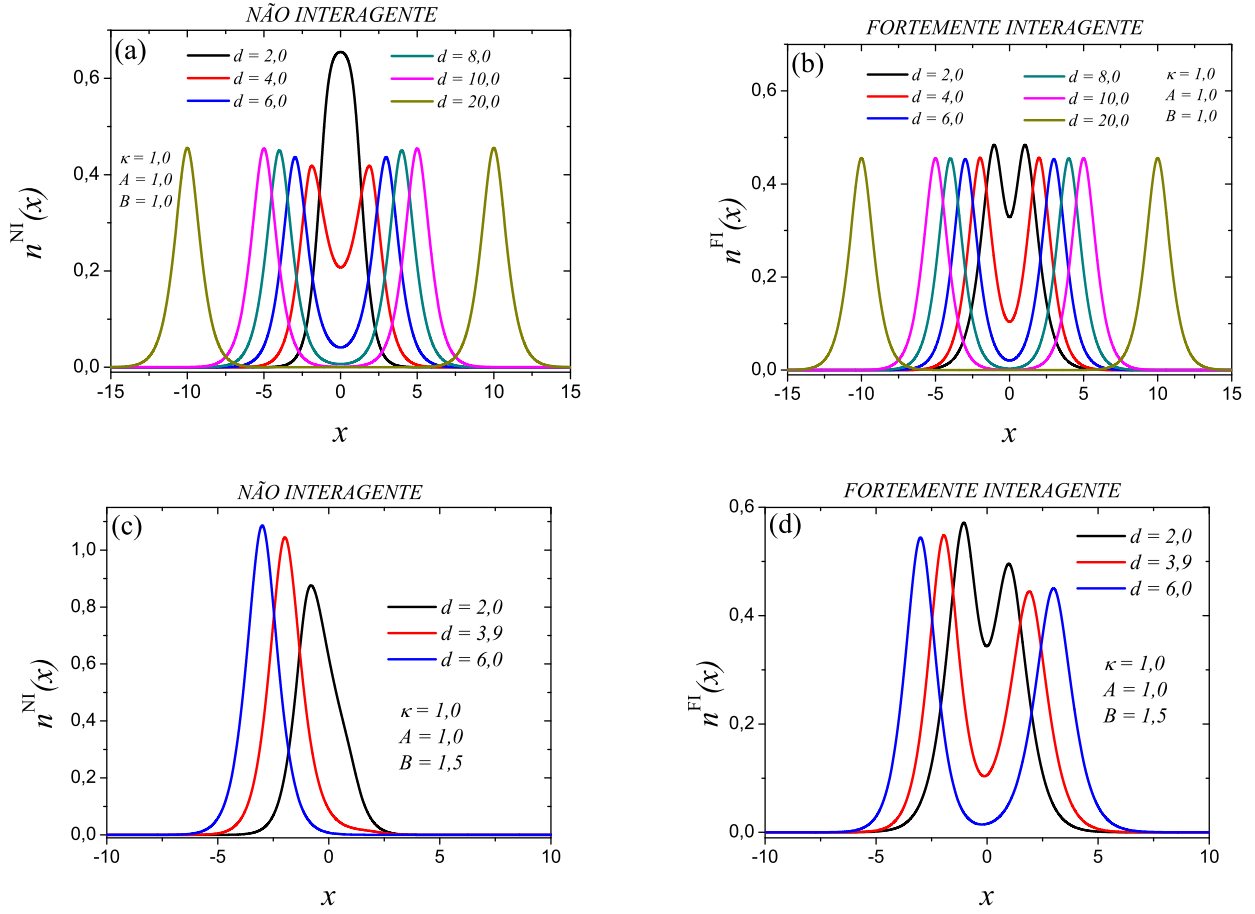


Figura 4.1 – Dissociação de um modelo unidimensional de moléculas do tipo  $X_2$  e  $XY$ : (a) e (c) perfis de densidade não interagentes; (b) e (d) fortemente interagentes, como definidos em (4.7) e (4.8), considerando a interação elétron-núcleo dada por (3.2).

núcleo mais atrativo, mesmo para pequenas separações nucleares  $d$ . No painel (d), por outro lado, a interação forte produz um claro padrão diatômico de dissociação, com um acúmulo da densidade eletrônica em torno do núcleo mais atrativo.

Agora, consideremos as seguintes equações de Kohn-Sham para um sistema unidimensional não polarizado ( $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$ ):

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + v_{\text{KS}}[\tilde{n}](x) \right] \tilde{\varphi}_k(x) = \tilde{\varepsilon}_k \tilde{\varphi}_k(x), \quad (4.9)$$

com

$$v_{\text{KS}}[\tilde{n}](x) = v_{\text{ext}}(x) + v_{\text{H}}[\tilde{n}](x) + v_{\text{xc}}[\tilde{n}](x), \quad (4.10)$$

e

$$\tilde{n}(x) = 2 \sum_{k=1}^{N/2} |\tilde{\varphi}_k(x)|^2. \quad (4.11)$$

Da maneira usual,  $v_{\text{ext}}(x)$ ,  $v_{\text{H}}[\tilde{n}](x)$  e  $v_{\text{xc}}[\tilde{n}](x)$  rotulam os potenciais externo, Hartree e de troca e correlação, respectivamente.

Por meio de uma inversão das equações de KS, vamos procurar os potenciais de KS que reproduzem as densidades exatas apresentadas na figura 4.1. Em outras palavras, para os limites NI e FI, procuraremos o  $v_{\text{KS}}$  que produz: (i)  $\tilde{n}(x) \equiv n^{\text{NI}}(x)$  e (ii)  $\tilde{n}(x) \equiv n^{\text{FI}}(x)$ . No primeiro caso, a resposta é direta, ou seja,  $v_{\text{KS}}[\tilde{n} \equiv n^{\text{NI}}](x) = v_{\text{ext}}(x)$ , conforme mostrado nas figuras 4.2 (a) e (c). Na segunda situação, devido à interação, a resposta não é óbvia. Um comportamento particular pode ser notado a partir das figuras 4.2 (b) e (d): um pico agudo e bem definido é construído entre os núcleos (nos casos heteronucleares também se constrói um patamar mais elevado na região do núcleo mais atrativo), de modo que a dissociação correta é assegurada: a densidade entre os núcleos deve diminuir a zero, sem cargas fracionárias presentes em cada átomo isolado. É conveniente destacar que esses dois ingredientes não costumam estar nos funcionais de densidade disponíveis na literatura.

Nas figuras 4.3 (a) e (b) mostramos a subtração entre as curvas não interagentes e fortemente interagentes (para cada caso, homo e heteronuclear), ou seja, exibimos os potenciais Hartree + XC (HXC) fortemente interagentes,  $v_{\text{HXC}}[\tilde{n}](x)$ , tal que:

$$v_{\text{HXC}}[\tilde{n}](x) = v_{\text{KS}}[\tilde{n}](x) - v_{\text{ext}}(x) = v_{\text{H}}[\tilde{n}](x) + v_{\text{XC}}[\tilde{n}](x). \quad (4.12)$$

Primeiro, No caso homonuclear, observa-se que o potential HXC diminui na medida em que a molécula se dissocia, um comportamento esperado, uma vez que a interação elétron-elétron tende a ser cada vez mais insignificante com o aumento da separação nuclear. No caso heteronuclear, além do pico na região central, ocorre a formação de um degrau na região do núcleo mais atrativo. Tal comportamento é conhecido na literatura (8, 9, 10): o degrau é proporcional à diferença entre os potenciais de ionização dos átomos isolados, garantindo a descrição correta da dissociação ao impedir um acúmulo excessivo de elétrons em torno do núcleo mais atrativo.

Portanto, obtivemos os potenciais KS exatos para sistemas não interagentes e fortemente interagentes. Na próxima seção investigaremos como aproximações conhecidas para o funcional XC se comportam diante das situações aqui apresentadas.

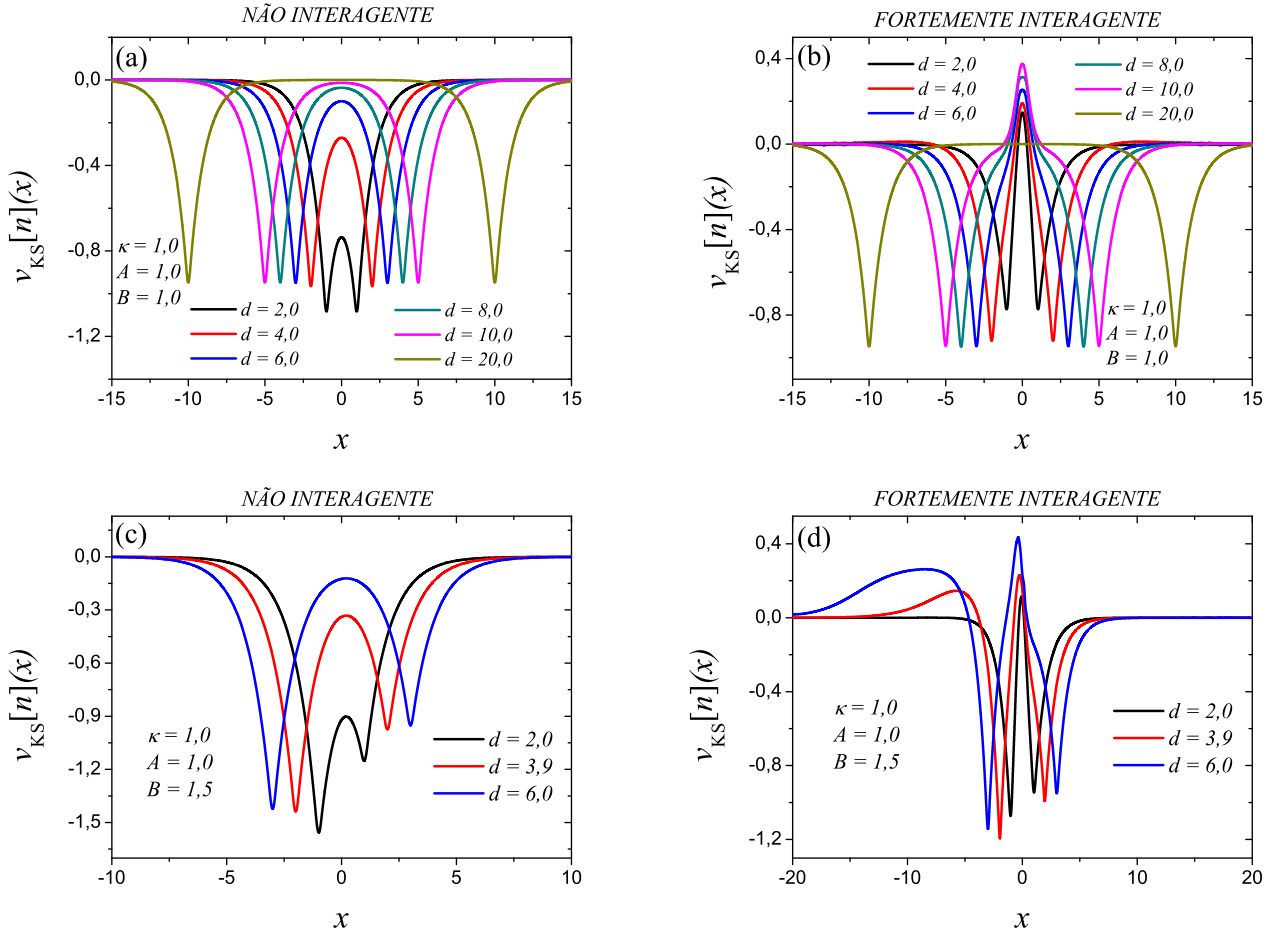


Figura 4.2 – Potenciais KS exatos para algumas separações nucleares  $d$ : (a) e (b) molécula homonuclear; (c) e (d) molécula heteronuclear.

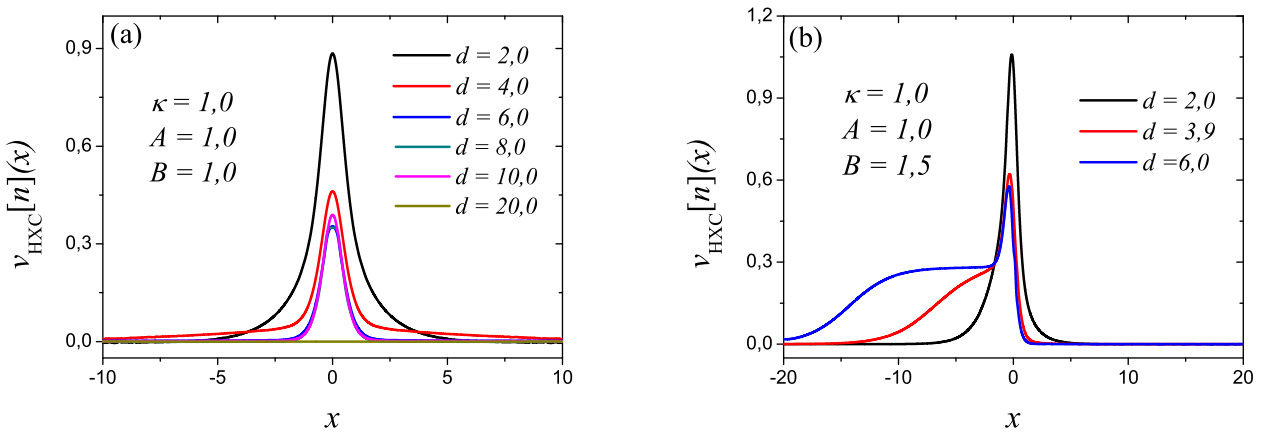


Figura 4.3 – Potenciais HXC (situação fortemente interagente) para algumas separações nucleares  $d$ : (a) molécula homonuclear e (b) heteronuclear.

## 4.2 LDA PARA DIFERENTES REGIMES DE INTERAÇÃO

O objetivo desta seção é apresentar os resultados obtidos utilizando a LDA, ressaltando suas falhas em relação ao potencial KS exato. Trabalhos recentes (12,13,36) utilizam os funcionais XC para uma única escolha dos parâmetros de interação  $\Lambda$  e  $\zeta$ , conforme definidos na equação (3.7). Porém, estamos interessados em valores abertos para esses parâmetros, de modo a estudar o comportamento da transição de sistemas fraca para fortemente interagentes (36,44). Dessa forma, conforme descrito na seção 3.2, utilizaremos apenas o termo de troca LDA, desprezando a correlação.

Nas figuras 4.4 e 4.5, apresentamos curvas de densidade e potencial KS exclusivamente para o caso homonuclear. Para obtermos as transições fraca-fortemente interagente, alteramos o parâmetro  $\Lambda$ , mantendo  $\zeta = 1,0$ . A análise da figura 4.4 denota que a xLDA consegue demonstrar com boa precisão o comportamento das densidades mais fracamente interagentes, por outro lado, ela falha ao descrever as características das densidades fortemente interagentes. É possível perceber que a xLDA não constrói corretamente os picos das densidades fortemente interagentes, o que acarreta numa descrição errônea do sistema nesse limite de interação.

Na figura 4.6 apresentamos um comparativo para o modelo de molécula heteronuclear, especificamente para separação nuclear  $d = 6,0$ . No limite fracamente interagente (caracterizado por  $\Lambda = 0,1$ ) percebe-se que a xLDA, assim como no caso homonuclear, reproduz com exatidão as curvas de densidade e potencial KS. Mais uma vez, a falha ocorre na tentativa de capturar a transição para o caso fortemente interagente. Particularmente, o potencial KS xLDA não apresenta o pico na região central, muito menos a formação do degrau em torno da região do núcleo mais atrativo.

Para ambos os modelos, homo e heteronuclear, as falhas da xLDA podem ser relativizadas pela ausência de um funcional de correlação, que, por sua vez, poderá corrigir erros



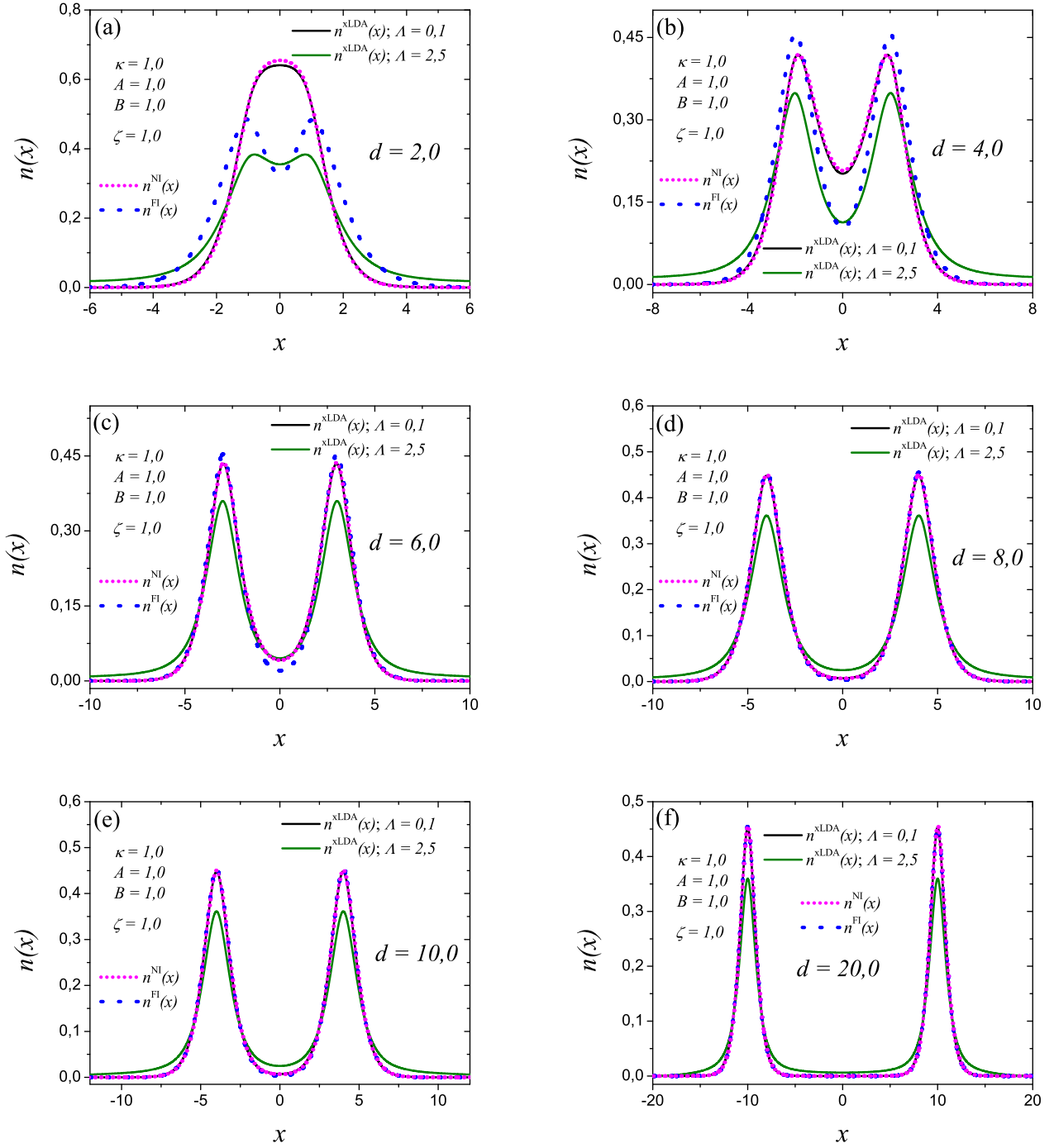


Figura 4.4 – Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre densidades exatas (não interagente e fortemente interagente) e densidades xLDA para diferentes separações nucleares  $d$  e parâmetros de interação  $\Lambda$ .

intrínsecos de um funcional de troca construído a partir da solução de um sistema homogêneo (como é o caso da xLDA). Por exemplo, conforme já mencionamos anteriormente, um erro evidente do funcional xLDA é o chamado erro de auto-interação. Também, outro componente é o chamado erro de deslocalização, segundo o qual a densidade eletrônica

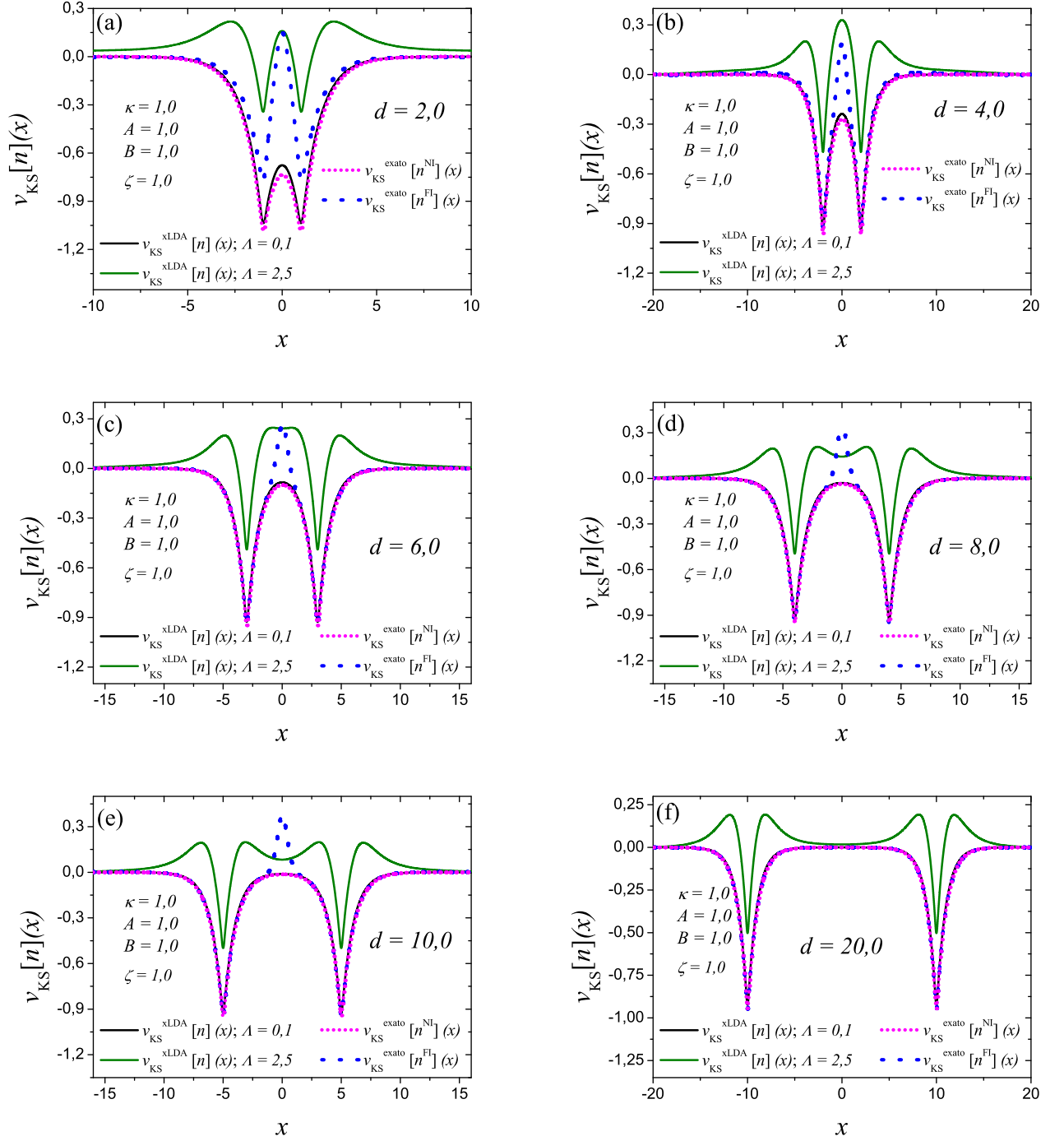


Figura 4.5 – Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre os potenciais KS exatos (não interagente e fortemente interagente) e os potenciais KS xLDA para diferentes separações nucleares  $d$  e parâmetros de interação  $\Lambda$ .

tende a ser mais espalhada sobre o sistema em estudo, como consequência de uma construção baseada em sistemas homogêneos. Dessa maneira, na próxima seção apresentaremos os resultados da aproximação SCSC/xLDA, na qual incluímos uma proposta de funcional de correlação que permite a variação livre dos parâmetros  $\zeta$  e  $\Lambda$ .

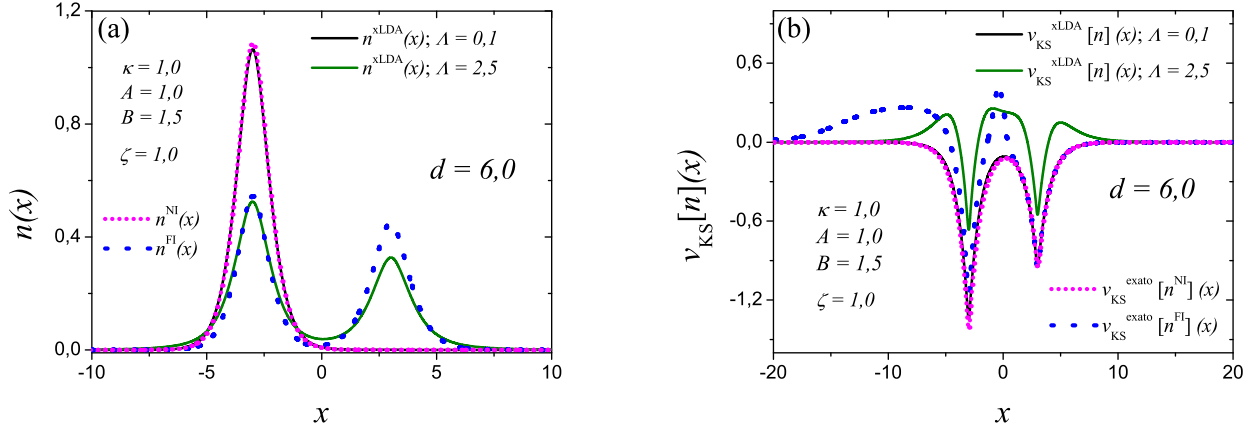


Figura 4.6 – Modelo de molécula heteronuclear: comparativo entre curvas exatas (não interagente e fortemente interagente) e as obtidas a partir da aproximação xLDA, para uma separação nuclear  $d = 6,0$ . (a) Perfis de densidade; (b) potenciais KS.

### 4.3 CORREÇÃO SCSC/xLDA

Nesta seção utilizamos a correção SCSC/xLDA, descrita em detalhes nas seções 3.1 e 3.2. Apresentaremos um comparativo entre a SCSC/xLDA e os valores exatos obtidos anteriormente por meio da técnica de engenharia reversa. Assim como no caso xLDA da seção anterior, fixaremos o valor de  $\zeta$  e consideraremos dois valores de  $\Lambda$  (a fim de simular sistemas fracamente e fortemente interagentes).

A análise das densidades para sistemas homonucleares, conforme apresentado na figura 4.7, nos permite afirmar que: (i) no limite fracamente interagente ( $\Lambda = 0,1$ ), assim como a xLDA, todas as curvas de densidade da SCSC/xLDA tendem aos valores corretos; (ii) no limite mais fortemente interagente ( $\Lambda = 2,5$ ), apenas para separações nucleares a partir de  $d \sim 8,0$  as densidades da abordagem SCSC/xLDA coincidem com as densidades exatas fortemente interagentes. Tal comportamento indica que a SCSC/xLDA, diferente da xLDA, é capaz de incorporar o fato de a interação eletrônica passar a ser desprezível na medida em que os sistemas dissociam.

Na figura 4.8 apresentamos os potenciais KS que deram origem às densidades da figura 4.7, ou seja, obtidos para a aproximação SCSC/xLDA. Da mesma maneira, os comparamos

com os potenciais KS exatos nos dois limites de interação. Para separações nucleares  $d = 2,0$  e  $d = 4,0$ , percebe-se uma melhora em relação à descrição da xLDA, porém, a curva mais fortemente interagente não segue corretamente o potencial fortemente interagente exato. Para  $d = 6,0$ ,  $d = 8,0$  e  $d = 10,0$ , também há uma melhora em relação a xLDA, mas ainda há a falha na descrição do pico central no limite mais fortemente interagente. Para  $d = 20,0$ , por sua vez, a curva se comporta como a curva exata. Esse último resultado já era esperado, tendo em vista que, no caso homonuclear com  $N = 2$  elétrons, para grandes separações o potencial KS da SCSC/xLDA torna-se equivalente ao potencial externo (desconsiderando corretamente, portanto, qualquer efeito de interação eletrônica).

Na figura 4.9 apresentamos um comparativo para o modelo de molécula heteronuclear, especificamente para separação nuclear  $d = 6,0$ . Assim como a xLDA, a SCSC/xLDA reproduz o resultado correto no limite fracamente interagente. Na situação fortemente interagente, o perfil de densidade obtido é levemente mais preciso do que o obtido por meio da xLDA. Por outro lado, apesar de também não resgatar o pico central nem o degrau em torno do núcleo mais atrativo, o potencial KS SCSC/xLDA é muito mais próximo dos exatos na comparação com a xLDA, para ambos os limites de interação.

Em síntese, apesar de uma melhora geral obtida em relação a xLDA, percebe-se que ainda há necessidade de complementações para o termo de correlação, sobretudo, que garanta a formação correta dos potenciais de KS. O formalismo SCSC/xLDA, bem sucedido no tratamento de elétrons armadilhados em poços quânticos ou potenciais harmônicos (44), aparenta estar na direção correta. No entanto, ainda não é uma panaceia.

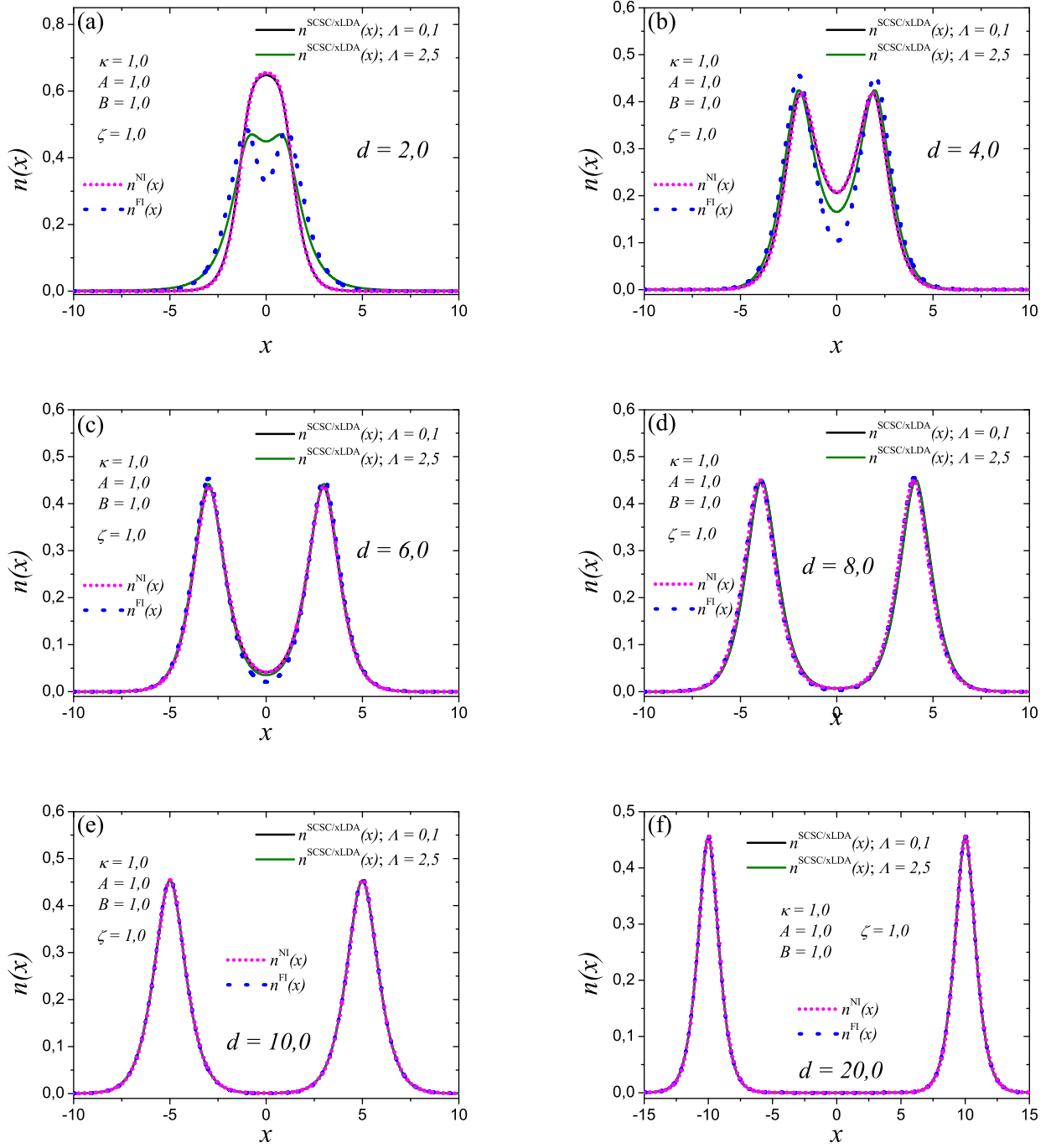


Figura 4.7 – Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre densidades exatas (não interagente e fortemente interagente) e densidades SCSC/xLDA para diferentes separações nucleares  $d$  e parâmetros de interação  $\Lambda$ .

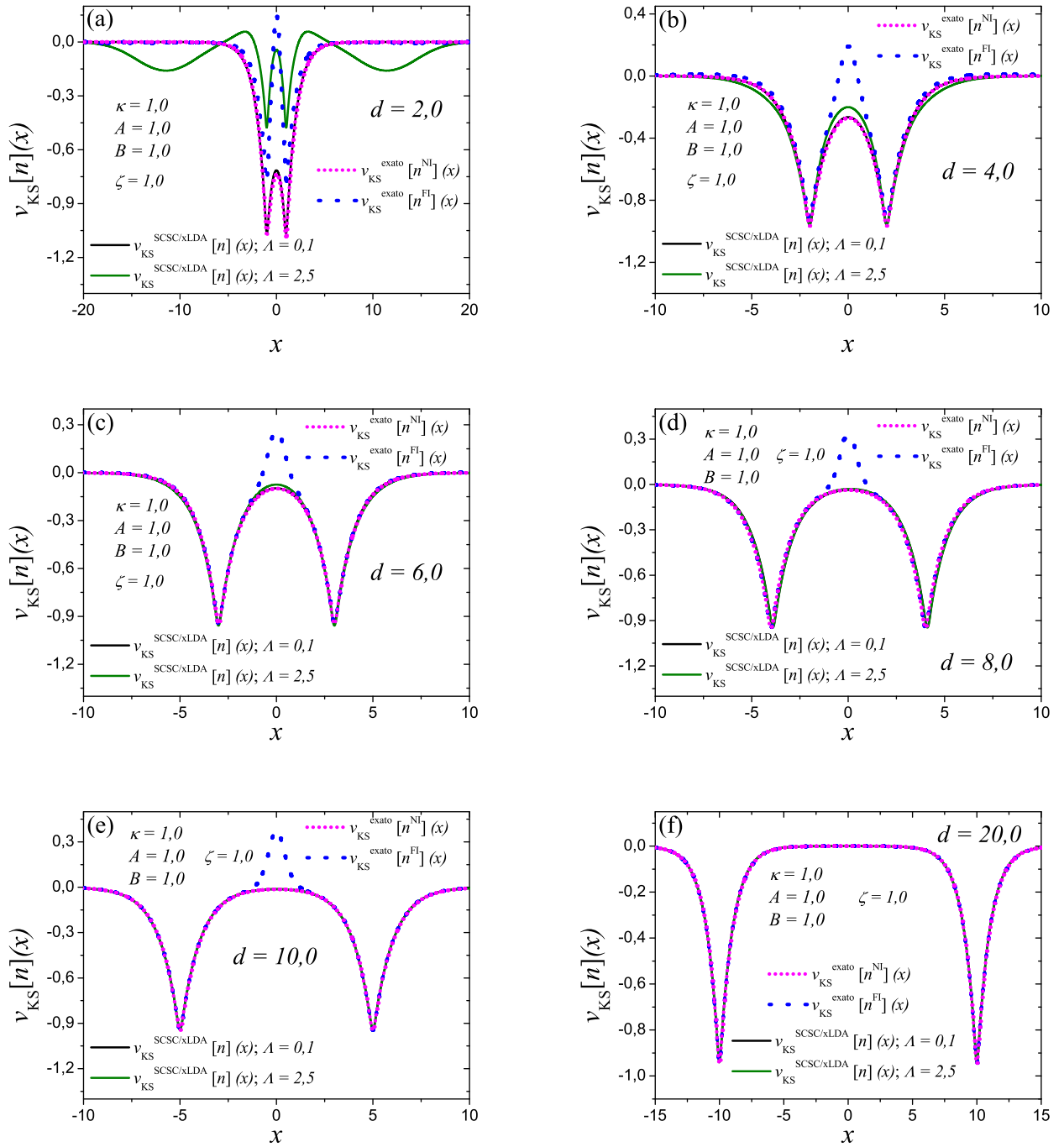


Figura 4.8 – Modelo de molécula homonuclear: comparativo entre os potenciais KS exatos (não interagente e fortemente interagente) e os potenciais KS SCSC/xLDA para diferentes separações nucleares  $d$  e parâmetros de interação  $\Lambda$ .

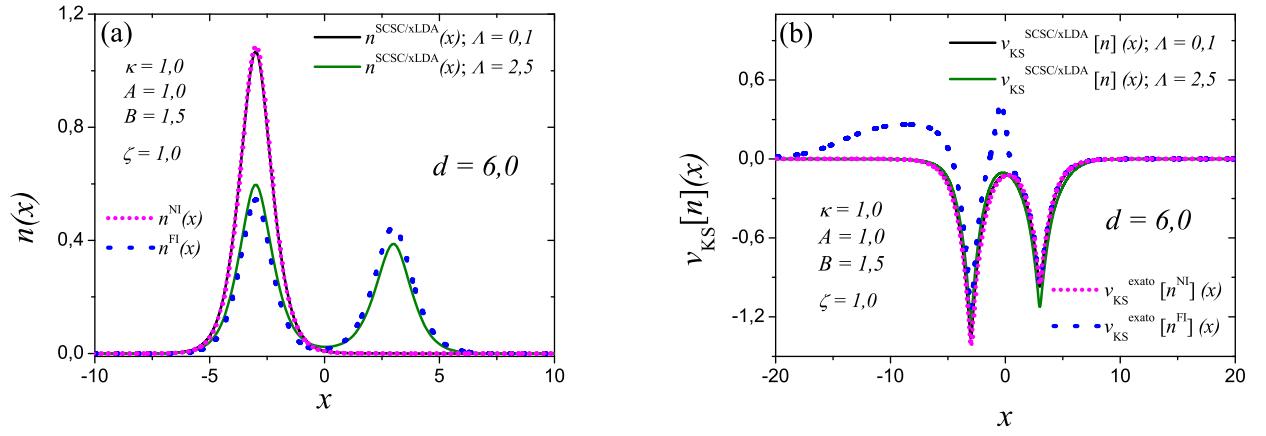


Figura 4.9 – Modelo de molécula heteronuclear: comparativo entre curvas exatas (não interagente e fortemente interagente) e as obtidas a partir da aproximação SCSC/xLDA, para uma separação nuclear  $d = 6,0$ . (a) Perfis de densidade; (b) potenciais KS.

## 5 CONCLUSÕES

No decorrer das últimas décadas, a teoria do funcional da densidade (DFT) se tornou uma das principais ferramentas no tratamento da estrutura eletrônica da matéria, com expressiva inserção na Física e Química. Desde a chamada formulação de Kohn-Sham (KS), proposta na década de 1960, o desenvolvimento da DFT tem sido norteado sobretudo por duas vertentes: *(i)* a construção de funcionais de troca e correlação (XC) cada vez mais precisos e *(ii)* estratégias de implementação computacional desses funcionais que ainda os tornem factíveis de utilização nos mais variados sistemas quânticos.

Um dos grandes desafios modernos para a DFT, a tentativa de produzir uma correta descrição da dissociação molecular tem sido tema de investigações constantes. Até mesmo moléculas simples, como o  $H_2$ , representam um enorme desafio para praticamente todos os funcionais XC disponíveis na literatura. Recentemente, uma maneira mais simplificada de abordar o problema tem ganhado espaço: a utilização de sistemas modelos unidimensionais (1D), que, por construção, são mais simples de serem tratados computacionalmente. A ideia consiste em utilizar os aprendizados obtidos por meio dos sistemas 1D e então partir para a aplicação em sistemas tridimensionais, onde a física geralmente ocorre\*.

Neste trabalho, apresentamos um estudo sistemático de dissociação molecular envolvendo sistemas modelos unidimensionais diatômicos com  $N = 2$  elétrons. Tal abordagem foi realizada considerando que os elétrons mais externos participam mais ativamente dos processos moleculares. Assim, apesar de conterem explicitamente apenas dois elétrons, essa situação pode ser vista como um caso de elétrons submetidos a um “caroço” nuclear, no qual os elétrons mais internos estão aprisionados aos núcleos atômicos originais. Especificamente, consideramos elétrons não e fortemente interagentes, situações para as quais soluções exatas podem ser encontradas com relativa facilidade. A partir das soluções exa-

---

\*Convém destacar que a partir dos avanços dos últimos anos, sistemas quase unidimensionais têm sido cada vez mais frequentemente simulados no contexto experimental.



tas, procedemos a inversão das equações de KS a fim de obtermos os potenciais KS exatos para cada caso. Assim, pudemos observar a nítida formação de picos bem pronunciados nos potenciais KS na região entre os núcleos, reforçados na medida em que os sistemas dissociam. Tal aspecto garante que a densidade eletrônica decaia a zero e reproduza corretamente a dissociação. Além dos picos, no caso de um modelo de molécula heteronuclear também observamos a formação de um degrau no potencial na região do núcleo mais atrativo. Mais uma vez, tal comportamento garante que elétrons não “fluirão” em excesso para o lado mais atrativo e gere, por exemplo, sistemas dissociados em átomos não neutros.

Na sequência, conhecendo os potenciais KS exatos (nos limites não e fortemente interagentes), consideramos as implementações de funcionais aproximados: primeiramente, uma aproximação da densidade local (LDA) aplicada apenas ao funcional de troca (xLDA). Depois, uma elaboração que pode ser entendida como uma proposta para o funcional de correlação, obtida a partir do fenômeno da separação carga-spin (algo conhecido de elétrons interagentes confinados em uma dimensão), conduzindo-nos à chamada correção de separação carga-spin aplicada ao funcional xLDA (SCSC/xLDA). A vantagem de utilizarmos a xLDA e SCSC/xLDA está, sobretudo, no fato de ambas dependerem explicitamente de fatores que podem ser ajustados de maneira a simularem diretamente sistemas fracamente e fortemente interagentes. Assim, comparações com os resultados exatos obtidos anteriormente puderam ser realizadas.

Nas situações fracamente interagentes, na medida em que consideramos processos de dissociação, tanto a xLDA como a SCSC/xLDA foram capazes de fornecer perfis de densidade e potenciais de KS com grande exatidão, tanto nos casos homonucleares como heteronucleares. No limite de interações fortes, por outro lado, a xLDA se mostrou bastante imprecisa na reprodução de densidades e potenciais, para quaisquer separações nucleares e, também, nos casos homo e heteronucleares. Tal imprecisão pode ser entendida pela ausência de um funcional de correlação que corrija, por exemplo, o chamado erro de auto-interação presente no funcional xLDA. Já a SCSC/xLDA, também no limite de interações fortes, foi capaz de corrigir substancialmente os erros da xLDA, sobretudo na

medida em que as separações nucleares são aumentadas. No entanto, o pico central entre os núcleos não é observado, muito menos o degrau do caso heteronuclear.

Convém destacar que a aproximação SCSC/xLDA já fora utilizada com bastante sucesso em situações de elétrons armadilhados em potenciais do tipo poço ou oscilador harmônico. No caso da dissociação molecular, no entanto, concluímos que, apesar de estar na direção correta, a SCSC/xLDA necessita de uma correção adicional. Nesse sentido, abrimos a possibilidade de investigações futuras, porém, certos de que fornecemos mais uma contribuição para a solução desse grande desafio que é o tratamento da dissociação molecular via DFT.



# REFERÊNCIAS

- 1 HOHENBERG, P; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas**. Physical Review, v. 136, p. 864-871, 1964.
- 2 KOHN, W.; SHAM, L. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. Physical Review, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- 3 KOHN, W. **Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals**. Reviews of Modern Physics, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.
- 4 MATTSSON, A. **In pursuit of the “divine” functional**. Science, v. 298, n. 5594, p. 759, 2002.
- 5 PERDEW, J.; RUZSINSZKY, A.; TAO, J.; STAROVEROV, V.; SCUSERIA, G.; CSONKA, G. **Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits**. The Journal of Chemical Physics. v. 123, p. 062201, 2005.
- 6 CAPELLE, K. **A bird’s-eye view of density-functional theory**. Brazilian Journal of Physics, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.
- 7 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P; YANG, W. **Challenges For Density Functional Theory**. Chemical Reviews, v. 112, p. 289-320, 2012.
- 8 BENÍTEZ, A.; PROETTO, C. R. **Kohn-Sham potential for a strongly correlated finite system with fractional occupancy**. Physical Review A, v. 94, p. 052506, 2016.
- 9 TEMPEL, D. G.; MARTÍNEZ, T. J.; MAITRA, N. T. **Revisiting Molecular Dissociation in Density Functional Theory: A Simple Model**. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 5, p. 770-780, 2009.

- 10 HODGSON, M. J. P.; KRAISLER, E.; SCHILD, A.; GROSS, E. K. U. **How Interatomic Steps in the Exact Kohn-Sham Potential Relate to Derivative Discontinuities of the Energy.** The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 8, p. 5974-5980, 2017.
- 11 KOMSA, D. N.; STAROVEROV, V. N. **Elimination of Spurious Fractional Charges in Dissociating Molecules by Correcting the Shape of Approximate Kohn-Sham Potentials.** Journal of Chemical Theory and Computation, v. 12, p. 5361-5366, 2016.
- 12 WAGNER, L. O.; STOUDENMIRE, E. M.; BURKE, K.; WHITE, Steven R. **Reference electronic structure calculations in one dimension.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, p. 8581-8590, 2012.
- 13 BAKER, T. E.; STOUDENMIRE, E. M.; WAGNER, L. O.; BURKE, K.; WHITE, S. R. **One Dimensional Mimicking of Electronic Structure: The Case for Exponentials.** Physical Review B, v. 91, p. 235141, 2015.
- 14 ELLIOTT, P.; CANGI, A.; PITTALI, S.; GROSS, E. K. U.; BURKE, K. **Almost exact exchange at almost no computational cost in electronic structure.** Physical Review A, v. 92, p. 022513, 2015.
- 15 VIEIRA, D. **Estudo das Oscilações de Friedel em Modelos de Metais Unidimensionais.** Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 16 VIEIRA, D. **Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos.** Tese (Doutorado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 17 BORN, M; OPPENHEIMER, R. **Zur quantentheorie der molekeln.** Annals of Physics, v. 84, n. 4, p. 457-484, 1927.
- 18 CLAVERIE, P.; DINER, S. **The concept of molecular structure in quantum theory: Interpretation problems.** Israel Journal of Chemistry, v. 19, p. 54, 1980.

- 19 DUARTE, H. A. **Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas.** Química Nova, São Paulo , v. 24, n. 4, p. 501-508, 2001.
- 20 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.** Physical Review B, v. 23, p. 5048, 1981.
- 21 LUNDIN, U.; ERIKSSON, O. **Novel method of self-interaction corrections in density functional calculations.** International Journal of Quantum Chemistry, v. 81, p. 247, 2001.
- 22 VIEIRA, D.; CAPELLE, K. **Investigation of Self-Interaction Corrections for an Exactly Solvable Model System: Orbital Dependence and Electron Localization.** Journal of Chemical Theory and Computation. v. 6, p. 3319-3329, 2010.
- 23 PERDEW, J. P.; RUZSINSZY, A.; SUN, J.; PEDERSON, M. R. **Chapter One – Paradox of Self-Interaction Correction: How Can Anything So Right Be So Wrong?** Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics v. 64, p. 1, 2015.
- 24 BENTO, M. E.; VIEIRA, D. **Implementation Strategies for Orbital-dependent Density Functionals.** Brazilian Journal of Physics, v. 46, p. 636-642, 2016.
- 25 MORI-SÁNCHEZ, P; COHEN, A. J.; YANG, W. **Many-electron self-interaction error in approximate density functionals.** The Journal of Chemical Physics, v. 125, p. 201102, 2006.
- 26 TOMONAGA, S. **Remarks on Bloch’s Method of Sound Waves applied to Many-Fermion Problems.** Progress of Theoretical Physics, v.5, p. 544-569, 1950.
- 27 LUTTINGER, J. M. **An Exactly Soluble Model of a Many-Fermion System.** Journal of Mathematical Physics, v. 4, n. 9, p. 1154-1162, 1963.
- 28 VIEIRA, D. **Spin-independent V-representability of Wigner crystal oscillations in one-dimensional Hubbard chains: The role of spin-charge separation.** Physical Review B, v. 86, p. 075132, 2012.

- 29 HALDANE, F. D. M. **‘Luttinger liquid theory’ of one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas.** Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 14, n. 19, p. 2585-2609, 1981.
- 30 LIMA, N.; SILVA, M.; OLIVEIRA, L.; CAPELLE, K. **Density-functionals not based on the electron gas: Local-density approximation for a Luttinger liquid.** Physical Review Letters, v. 90, p. 146402, 2003.
- 31 VIEIRA, D. **Strong Correlations in Density-Functional Theory: A Model of Spin-Charge and Spin-Orbital Separations.** Journal of Chemical Theory and Computation, v. 10, p. 3641-3646, 2014.
- 32 JOMPOL, Y.; FORD, C. J. B.; GRIFFITHS, J. P.; FARRER, I.; JONES, G. A. C.; ANDERSON, D.; RITCHIE, D. A.; SILK, T. W.; SCHOFIELD, A. J. **Probing Spin-Charge Separation in a Tomonaga-Luttinger Liquid.** Science, v. 325, p. 597-601, 2009.
- 33 KIM, B. J.; KOH, H.; ROTENBERG, E.; OH, S. -J.; EISAKI, H.; MOTOYAMA, N.; UCHIDA, S.; TOHYAMA, T.; MAEKAWA, S.; SHEN, Z. -X.; KIM, C. **Distinct spinon and holon dispersions in photoemission spectral functions from one-dimensional  $SrCuO_2$ .** Nature Physics, v. 2, p. 397-401, 2006.
- 34 SCHLAPPA, J.; WOHLFELD, K.; ZHOU, K. J.; MOURIGAL, M.; HAVERKORT, M. W.; STROCOV, V. N.; HOZOI, L.; MONNEY, C.; NISHIMOTO, S.; SINGH, S.; REVCOLEVSCHI, A.; CAUX, J. -S.; PATTHEY, L.; RØNNOW, H. M.; VAN DEN BRINK, J.; SCHIMITT, T. **Spin-orbital separation in the quasi-one-dimensional Mott insulator  $Sr_2CuO_3$ .** Nature, v. 485, p. 82-85, 2012.
- 35 JOMPOL, Y.; FORD, C. J. B.; GRIFFITHS, J. P.; FARRER, I.; JONES, G. A. C.; ANDERSON, D.; RITCHIE, D. A.; SILK, T.W.; SCHOFIELD, A. J. **Probing Spin-Charge Separation in a Tomonaga-Luttinger Liquid.** Science, v. 325, p. 597-601, 2009.
- 36 HELBIG, N. ; FUKS, J. I.; CASULA, M.; VERSTRAETE, M. J.; MARQUES, M. A. L.; TOKATLY, I. V.; RUBIO, A. **Density functional theory beyond the linear regime: Validating an adiabatic local density approximation.** Physical Review A, v. 83, p. 032503, 2011.

- 37 KAROLEWSKI, A.; ARMIENTO, R.; KÜMMEL, S. **Polarizabilities of Polyacetylene from a Field-Counteracting Semilocal Functional.** Journal of Chemical Theory and Computation, v. 5, n. 4, p. 712-718, 2009.
- 38 OLIVEIRA, M. J. T.; RÄSÄNEM, E.; PITTALIS, S.; MARQUES, M. A. L. **Toward an All-Around Semilocal Potential for Electronic Exchange.** Journal of Chemical Theory and Computation, v. 6, n. 12, p. 3664-3670, 2010.
- 39 BOGUSLAWSKI, K.; JACOB, C. R.; REIHER, M. **Optimized unrestricted Kohn-Sham potentials from ab initio spin densities.** The Journal of Chemical Physics, v. 138, p. 044111, 2013.
- 40 GAIDUK, A. P.; STAROVEROV, V. N. **A generalized gradient approximation for exchange derived from the model potential of van Leeuwen and Baerends.** The Journal of Chemical Physics, v. 136, p. 064116, 2012.
- 41 ELKIND, P. D.; STAROVEROV, V. N. **Energy expressions for Kohn-Sham potentials and their relation to the Slater-Janak theorem.** The Journal of Chemical Physics, v. 136, p. 124115, 2012.
- 42 COE, J. P.; CAPELLE, K.; D'AMICO, I. **Reverse engineering in many-body quantum physics: Correspondence between many-body systems and effective single-particle equations.** Physical Review A, v. 79, p. 032504, 2009.
- 43 YUKALOV, V. I.; GIRARDEAU, M. D. **Fermi-Bose mapping for one-dimensional Bose gases.** Physical Review Letters, v. 2, p. 375, 2005.
- 44 SILVA, J. W. O.; VIEIRA, D. **Construction of Exchange-Correlation Potentials for Strongly Interacting One-Dimensional Systems.** Brazilian Journal of Physics, v. 47, p. 393-399, 2017.