

Durante as últimas décadas, a teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido utilizada principalmente em casos com temperatura $T = 0$ K. Mesmo que o interesse esteja crescendo rapidamente, em situações nas quais $T > 0$ K, a implementação da chamada *Thermal* DFT (thDFT) permanece pouco explorada. Em se tratando de cálculos com temperaturas finitas, as aproximações para os funcionais de troca e correlação (XC) mais comumente empregadas são as mesmas utilizadas para os casos em que a temperatura é nula, no que é conhecido como aproximação de temperatura zero (ZTA). Assim, a busca por funcionais XC que incluam explicitamente os efeitos térmicos permanece como um dos desafios da thDFT. Nesse contexto, utilizando sistemas quânticos unidimensionais como laboratórios teóricos, neste trabalho apresentamos um procedimento alternativo para a inclusão de efeitos térmicos: a partir do formalismo de $T = 0$ K, em um cálculo do tipo Kohn-Sham da DFT, propomos a construção de um potencial efetivo que incorpora, além da interação eletrônica, os efeitos da temperatura.

Orientador: Daniel Vieira

Joinville, 2019

ANO
2019

MATEUS BAZAN P. QUERNE | TEMPERATURAS FINITAS NO CONTEXTO DA
FORMULAÇÃO KOHN-SHAM DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE



UDESC

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TEMPERATURAS FINITAS NO
CONTEXTO DA FORMULAÇÃO
KOHN-SHAM DA TEORIA DO
FUNCIONAL DA DENSIDADE**

MATEUS BAZAN PETERS QUERNE

JOINVILLE, 2019

MATEUS BAZAN PETERS QUERNE

**Temperaturas finitas no contexto da formulação
Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade**

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

2019

Querne, Mateus Bazan Peters
Temperaturas finitas no contexto da formulação
Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade / Mateus
Bazan Peters Querne. -- 2019.
64 p.

Orientador: Daniel Vieira
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa
de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2019.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Teoria do funcional
da densidade para temperaturas finitas. 3. Potencial efetivo.
4. Sistemas unidimensionais. I. Vieira, Daniel. II. Universidade
do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências
Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

**Temperaturas Finitas no Contexto da Formulação Kohn-Sham da Teoria do
Funcional da Densidade**

por

Mateus Bazan Peters Querne

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:



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



Prof. Dr. Edio Cunha da Costa
CCT/UDESC



Profa. Dra. Luana Sucupira Pedroza
UFABC

Joinville, SC, 22 de fevereiro de 2019.

Agradecimentos

Se alguém perguntasse para mim 20 anos atrás o que eu queria ser quando crescesse provavelmente escutaria várias respostas diferentes, mas acredito que nenhuma delas seria mestre em Física. O tempo passa, as pessoas mudam e com isso as ideias também mudam. Se mudaram para melhor eu não posso responder ainda, mas posso adiantar que estou muito feliz com esse dia e com o rumo que a vida está tomando.

Foram várias as pessoas que passaram na minha vida durante todos esses anos. Pensando onde tudo começou, eu quero muito agradecer meus pais Sebastião Augusto e Ana Maria por sempre estarem ao meu lado desde o primeiro dia. Eu sei que nem sempre tudo foi tão bonito, fácil e que alguns sacrifícios foram feitos e eu serei eternamente grato. Ainda falando em família, como não falar da minha irmã preferida? Lana, por mais que você me incomode muito e nem mora mais em casa, eu te amo muito e estarei sempre ao seu lado para o que der e vier.

Muitos professores me apoiaram e me incentivaram a ser quem eu sou hoje, seria até injusto tentar citar todos porque eu poderia esquecer de algum, mas eu não posso deixar de falar de uma em especial que certamente é a professora mais importante pra mim. Tia Tê, você sabe de todo o carinho, admiração e respeito que eu tenho por você, eu não posso em, hipótese alguma, deixar de te agradecer por ter sido a minha primeira professora e depois termos repetido essa parceria aluno – professora na primeira série, muito obrigado! Não posso me esquecer dos professores da UDESC que foram muito mais que professores pra mim: Edio, Fragalli, Zanon e Zorak. Obrigado por tudo!

Meus amigos foram muito importantes nessa caminhada, não sei o que teria feito sem vocês. Luis, Seiji, Marcos, Danilo, Harald, Melanie, Alice, Maycon e Tássia, vocês me deram apoio e me fizeram ter forças quando eu achava que não tinha mais, estarei sempre ao lado de vocês. Não posso esquecer os meus amigos do mestrado, Bruna, Deivid, Flávia e Sidnei aqui fica o meu muito obrigado por toda a força e carinho que vocês me deram.

Jean, você não sabe como o laboratório ficou chato e sem graça sem a sua presença, as sextas-feiras nunca mais foram as mesmas sem as piadas ruins e sem o mito. Rodrigo, vou sentir falta da sua falta de conhecimentos gerais e das nossas conversas sobre as teorias dos filmes e séries.

Carol, como uma pessoa muito importante pra mim um dia me disse “já que as coisas estão tão difíceis nos últimos tempos, pelo menos esperamos que essa noite seja mais doce”, só posso te dizer que não foi só aquela noite que foi doce e que eu espero que todas as que ainda estão por vir também sejam. Eu definitivamente não esperava, mas a sua presença, companheirismo, amizade e amor me deram a força que faltava para que eu pudesse completar mais essa etapa. Muito obrigado, mozi.

Finalmente, e garanto que não menos importante, Daniel. O que eu posso te dizer? Foram tantos anos e tantas conversas desde que tudo começou lá em 2011 quando eu ainda estava começando a graduação. Passamos por tanta coisa, foram alguns pés torcidos, algumas cirurgias e a certeza de que esporte pode realmente ser prejudicial a saúde. Mas olha onde chegamos, conseguimos completar mais esse ciclo e eu posso dizer que você teve papel fundamental durante todo esse processo. Muito obrigado por tudo, você significa muito para mim.

“Pass on what you have learned. Strength. Mastery. But weakness, folly, failure also.

Yes, failure most of all. The greatest teacher, failure is.”

Master Yoda.

Resumo

Durante as últimas décadas, a teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido utilizada principalmente em casos com temperatura $T = 0$ K. Mesmo que o interesse esteja crescendo rapidamente, em situações nas quais $T > 0$ K, a implementação da chamada *Thermal* DFT (thDFT) permanece pouco explorada. Em se tratando de cálculos com temperaturas finitas, as aproximações para os funcionais de troca e correlação (XC) mais comumente empregadas são as mesmas utilizadas para os casos em que a temperatura é nula, no que é conhecido como aproximação de temperatura zero (ZTA). Assim, a busca por funcionais XC que incluam explicitamente os efeitos térmicos permanece como um dos desafios da thDFT. Nesse contexto, utilizando sistemas quânticos unidimensionais como laboratórios teóricos, neste trabalho apresentamos um procedimento alternativo para a inclusão de efeitos térmicos: a partir do formalismo de $T = 0$ K, em um cálculo do tipo Kohn-Sham da DFT, propomos a construção de um potencial efetivo que incorpora, além da interação eletrônica, os efeitos da temperatura.

Palavras-chave: *Teoria do funcional da densidade. Teoria do funcional da densidade para temperaturas finitas. Potencial efetivo. Sistemas unidimensionais.*

Abstract

During the last decades, density-functional theory (DFT) has been especially employed in cases with temperature $T = 0$ K. Even though the interest is growing rapidly, in situations with $T > 0$ K the implementation of the so-called thermal DFT (thDFT) remains not so widely explored. When dealing with finite temperatures calculations, the usually employed exchange-correlation (XC) functionals are the same as those for $T = 0$ K, an approach which is known as zero temperature approximation (ZTA). Thus, the pursuit of XC functionals which explicitly include thermal effects remains as one of the challenges for thDFT. In this context, using one-dimensional quantum systems as theoretical laboratories, in this work we present an alternative procedure for including thermal effects: by means of a zero Kelvin formalism, in a Kohn-Sham type DFT calculation, we propose the construction of an effective potential which incorporates, beyond electronic interaction, temperature effects.

Keywords: *Density-functional theory. Thermal density-functional theory. Effective potential. One-dimensional systems.*

Lista de Figuras

Figura 2.1	As propriedades de um sistema quântico podem ser calculadas via equação de Schrödinger. Uma maneira equivalente e menos complexa de resolver o problema é utilizando o formalismo KS da DFT. Adaptado da referência (19).	27
Figura 2.2	Representação esquemática da aproximação da densidade local. . .	28
Figura 3.1	Densidades eletrônicas em um poço de potencial finito (linhas verticais tracejadas) em diferentes temperaturas $\theta = k_B T$ para $N = 4$ elétrons com $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$. As curvas foram obtidas via aproximação ZTA/LDA.	36
Figura 3.2	Para o sistema da figura 3.1, potenciais (a) externo; (b) de Hartree; (c) e (d) de troca; (e) e (f) de correlação, como definidos nas equações (3.14), (3.17) e (3.21), respectivamente. As linhas verticais tracejadas indicam a região do poço de potencial finito.	37
Figura 3.3	Para o sistema da figura 3.1, (a) função de distribuição de Fermi-Dirac, dada pela equação (3.8) e (b) preenchimento dos níveis 2, 3 e 4. As linhas tracejadas não possuem nenhum significado físico, servindo somente como um guia para os olhos.	38
Figura 3.4	Densidades eletrônica não interagente e fortemente interagente em um poço de potencial finito (linhas verticais tracejadas) em diferentes temperaturas $\theta = k_B T$: (a) e (b) $N = 2$; (c) e (d) $N = 4$ elétrons – ambos os casos com $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$	40
Figura 3.5	Função de distribuição de Fermi-Dirac para os casos não interagentes e fortemente interagentes, dada pela equação (3.8), para os sistemas da figura 3.4. As linhas tracejadas não possuem nenhum significado físico, servindo somente como um guia para os olhos. . .	41

Figura 4.1	Propriedades de um sistema quântico podem ser calculados via equação de Schrödinger. Uma maneira equivalente e menos complexa de resolver o problema é utilizando a thDFT. Adaptado da referência (19).	44
Figura 4.2	Potenciais efetivos não interagentes e fortemente interagentes, como definido na equação (4.7) e que reproduz os perfis de densidades apresentados na figura 3.4.	47
Figura 4.3	Potencial da temperatura não interagente e fortemente interagente, como definido na equação (4.11) e para os sistemas da figura 4.2. . .	48
Figura 4.4	Potenciais Hxc fortemente interagentes, como definido na equação (4.10) e para os sistemas da figura 4.2.	49
Figura 4.5	Autovalores mais altamente ocupados não interagentes e fortemente interagentes $\varepsilon_{\text{HO}}^T$, como definido na equação (4.6) e para os mesmos sistemas apresentados nas figuras anteriores.	50

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Valores dos parâmetros utilizados na aproximação LDA para energia de correlação, conforme definida na equação (3.19). 35
------------	---	--------------

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	19
2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA TEMPERATURAS NULAS	21
2.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	21
2.2	TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN	23
2.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	24
2.4	APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL	28
3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA TEMPERATURAS FINITAS	31
3.1	APROXIMAÇÃO DE TEMPERATURA ZERO	33
3.2	SISTEMAS NÃO E FORTEMENTE INTERAGENTES	36
4	TEMPERATURA VIA POTENCIAL EFETIVO	43
5	CONCLUSÕES	51
	REFERÊNCIAS	55
	APÊNDICE	61
A	Potencial de troca – interação do tipo Coulomb suavizado	61

1 INTRODUÇÃO

Introduzida em 1964 por W. Kohn e P. Hohenberg (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se tornou uma das principais ferramentas modernas para o cálculo da estrutura eletrônica da matéria*. Formalmente exata a partir dos teoremas originais, o sucesso de aplicações da DFT depende de aproximações precisas para os funcionais de troca e correlação (XC), responsáveis por incorporar os efeitos de interação em sistemas de muitos elétrons, incluindo a influência dos aspectos quânticos. Aliado a isso, é comum a utilização da equação proposta por Kohn e Sham, que nada mais é do que uma equação de Schrödinger de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo que incorpora todos os efeitos de interação. Desde a sua formulação, há pouco mais de 50 anos, a DFT tem sido principalmente utilizada considerando temperaturas $T = 0$ K.

Quando, em vez disso, é aplicada a situações com $T > 0$ K, conduzindo-nos à chamada *Thermal* DFT (thDFT) (7,8,9) (DFT com a inclusão de efeitos de temperatura), é corrente a utilização dos mesmos funcionais de troca e correlação do caso em que $T = 0$ K, no contexto do que é chamado de aproximação de temperatura zero (ZTA), de modo que o desenvolvimento de funcionais XC que incluam explicitamente efeitos de temperatura permanece como uma área até então pouco explorada (10). A aplicação da thDFT se estende a muitas áreas, incluindo astrofísica e geofísica (11,12), particularmente considerando a matéria densa quente (WDM) (13) e com uma relação intrínseca com a química quântica (14). De forma análoga à equação de Kohn e Sham, na thDFT é habitual a utilização da chamada equação de Mermin-Kohn-Sham (MKS), que, também, nada mais é do que uma equação de Schrödinger de partículas não interagentes sob a ação de um potencial efetivo que incorpora todos os efeitos de interação, porém, com a inclusão de

*Pelo desenvolvimento da DFT, W. Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1998, compartilhando-o com J. Pople, pelo desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

efeitos de temperatura via função de distribuição de Fermi-Dirac (quando em se tratando de férmions).

Neste trabalho, propomos um formalismo alternativo para a implementação da *Thermal* DFT: via formalismo de Kohn-Sham para temperaturas nulas, propomos a utilização de um potencial efetivo que, além da interação, também incorpore os efeitos da temperatura. Ou seja, propomos uma abordagem alternativa à utilização da equação MKS. Especificamente, consideraremos a aplicação do formalismo a sistemas quânticos unidimensionais (1D). A principal motivação reside na simplificação do tratamento computacional, mantendo, ainda assim, a possibilidade de gerar conclusões e tendências a serem investigadas ou confirmadas em uma abordagem futura tridimensional.

Em síntese, esta dissertação está assim organizada: no capítulo 2 expomos os fundamentos para o tratamento do chamado problema quântico de muitos corpos, incluindo a aproximação de Born-Oppenheimer. No caso de temperaturas nulas, apresentamos a DFT, incluindo a demonstração do teorema de Hohenberg-Kohn e apresentação do formalismo que conduz às equações de Kohn-Sham. No capítulo 3, generalizamos a DFT incluindo efeitos de temperatura, ou seja, exibimos uma discussão acerca da *Thermal* DFT. Por fim, mostramos exemplos de aplicação da thDFT envolvendo a aproximação de temperatura zero, além de uma abordagem com elétrons não e fortemente interagentes. No capítulo 4, apresentamos uma proposta de implementação da thDFT que não faz uso direto das equações MKS, mas, em vez disso, de equações do tipo de Kohn-Sham. Para tanto, deduzimos a expressão para um potencial de temperatura, como parte do potencial efetivo que incorpora todos os efeitos térmicos e de interação. Por fim, no capítulo 5 expomos as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA TEMPERATURAS NULAS

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), apresentada por W. Kohn e P. Hohenberg em 1964, surgiu como alternativa à utilização de funções de onda na descrição de sistemas quânticos de muitos corpos. Ao considerar a densidade como variável chave, a DFT se tornou uma das principais ferramentas para o cálculo de estrutura eletrônica.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Para um sistema quântico independente do tempo e não relativístico, composto por N elétrons e M núcleos, a equação de Schrödinger é escrita como:

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

com Ψ , \mathbf{r} e \mathbf{R} indicando, respectivamente, a função de onda de muitos corpos e as posições dos elétrons e dos núcleos. O Hamiltoniano completo de muitos corpos é dado por:

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

em que m_Z e Z representam, respectivamente, a massa e carga dos núcleos; m_e e e são a massa e carga dos elétrons. Analisando os termos da equação, temos que o primeiro termo descreve a energia cinética dos núcleos; o segundo termo caracteriza a energia cinética dos elétrons; o terceiro representa as interações núcleo-núcleo; o quarto as interações elétron-núcleo e o último termo corresponde às interações elétron-elétron. Mesmo com todos os avanços computacionais das últimas décadas, resolver a equação (2.1), combinada com o Hamiltoniano (2.2), é, contudo, uma tarefa inviável. Nesse sentido, desde sua formulação, muito do que foi desenvolvido na área de física quântica de *muitos corpos* diz respeito a busca por aproximações precisas para o tratamento das equações (2.1) e (2.2), mantendo, ao mesmo tempo, a viabilidade computacional.

Uma das primeiras aproximações foi realizada ao verificar-se as diferenças entre as dinâmicas eletrônicas e nucleares, uma vez que as massas dos núcleos são muito maiores do que as massas dos elétrons. Dessa maneira, a aproximação de Born-Oppenheimer (15) separa o Hamiltoniano completo em duas partes, com dinâmicas aproximadamente desacopladas, de núcleos e elétrons (16). Portanto, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, é usual a utilização da parte eletrônica apenas, enquanto que as posições dos núcleos são consideradas como parâmetros fixos. Assim, a equação de Schrödinger é reescrita como:

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

com o Hamiltoniano sendo dado por:

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

Mesmo com a simplificação realizada a partir da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação (2.3) com o Hamiltoniano (2.4) continua apresentando um elevado custo computacional. Na realidade, existem soluções analíticas exatas apenas para sistemas com $N = 1$ elétron. Nos outros casos, a resolução numérica da equação de Schrödinger de muitos corpos é computacionalmente viável para sistemas com poucos elétrons ($N \lesssim 10$) (3). É nesse contexto que a DFT se apresenta como uma alternativa – formalmente exata – à utilização direta da equação de Schrödinger de muitos corpos. Mais detalhes serão apresentados nas próximas seções.

2.2 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

Em 1964, P. Hohenberg e W. Kohn (1) demonstraram a possibilidade de a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ (densidade de probabilidade) ser utilizada como variável chave no tratamento do problema quântico de muitos corpos. A partir da densidade de probabilidade é possível obter a energia de um estado fundamental E_0 (17) de maneira exata. O teorema de Hohenberg-Kohn afirma que o potencial externo, a menos de uma constante aditiva, é um funcional único da densidade $n(\mathbf{r})$ (18). É possível reescrever a equação (2.4) como:

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

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

Para demonstrar o teorema de Hohenberg-Kohn, podemos propor dois potenciais \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} que forneçam a mesma densidade $n(\mathbf{r})$ no estado fundamental. Dessa maneira, sejam dois Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' descritos por esses dois potenciais. Relacionando-os a duas funções de onda Ψ e Ψ' , obtemos:

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

em que a seguinte relação é utilizada:

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

É necessário lembrar que o princípio variacional gera os sinais de desigualdades. Da

mesma maneira, obtemos 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), vem que

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

Ou seja, uma contradição é obtida quando impomos que os potenciais $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ e $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ são capazes de produzir uma mesma densidade $n(\mathbf{r})$ – mesmo sendo diferentes por mais de um fator constante. Assim, 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.

A próxima questão a ser apresentada diz respeito à maneira de se implementar o formalismo da DFT. Em 1965 (2), W. Kohn e L. J. Sham propuseram como alternativa para contornar a resolução da equação de Schrödinger de muitos corpos interagentes a utilização de uma equação equivalente de partículas não interagentes, no entanto, submetidas a um potencial efetivo que inclui os efeitos da interação, conforme descrito na sequência.

2.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Considerando um sistema não interagente (NI) submetido a um potencial efetivo, a equação de Schrödinger correspondente será*:

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

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

em que a densidade de probabilidade é:

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

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

Alternativamente, para um sistema eletrônico interagente, é possível escrever a equação da energia total como:

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

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

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

em que $E_{\text{K,NI}}[n]$ configura a energia cinética de elétrons não interagentes, $E_{\text{H}}[n]$ representa a energia de Hartree, ou seja, trata-se de uma aproximação clássica da energia de interação entre as partículas. $E_{\text{X}}[n]$ caracteriza a energia de troca, que não possui análogo clássico e surge da antissimetrização da função de onda, seguindo o princípio de exclusão de Pauli. $E_{\text{C}}[n]$ corresponde ao termo da energia de correlação, englobando todas as correções para as aproximações efetuadas nas energias cinética e de interação. Usualmente, unimos os termos de troca e correlação em um único termo, chamado funcional de troca e correlação (XC):

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

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

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

com ν sendo um multiplicador de Lagrange. Então:

$$\frac{\delta E_{\text{K,NI}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{H}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}) = \nu, \quad (2.17)$$

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

$$\frac{\delta E_{\text{K,NI}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) = \nu. \quad (2.18)$$

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

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

com

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

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

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

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

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

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

Assim, partindo de uma equação não interagente, é possível alcançar a mesma densidade do estado fundamental que seria obtida se fosse resolvida a equação de Schrödinger para o sistema interagente. A figura 2.1 ilustra a equivalência entre um sistema quântico considerando as equações de Schrödinger e um sistema considerando o formalismo Kohn-Sham (KS) da DFT.

As equações de Kohn-Sham são solucionadas através do ciclo de autoconsistência, conforme apresentado no esquema a seguir:

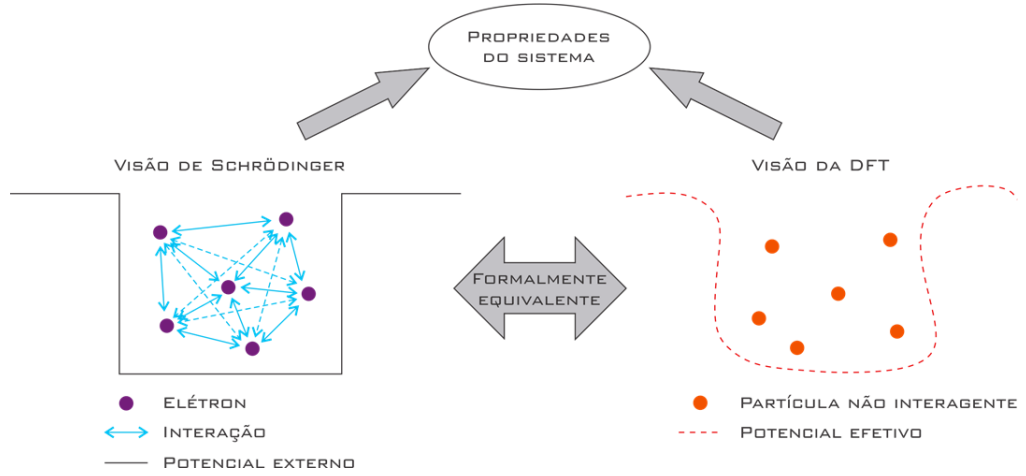
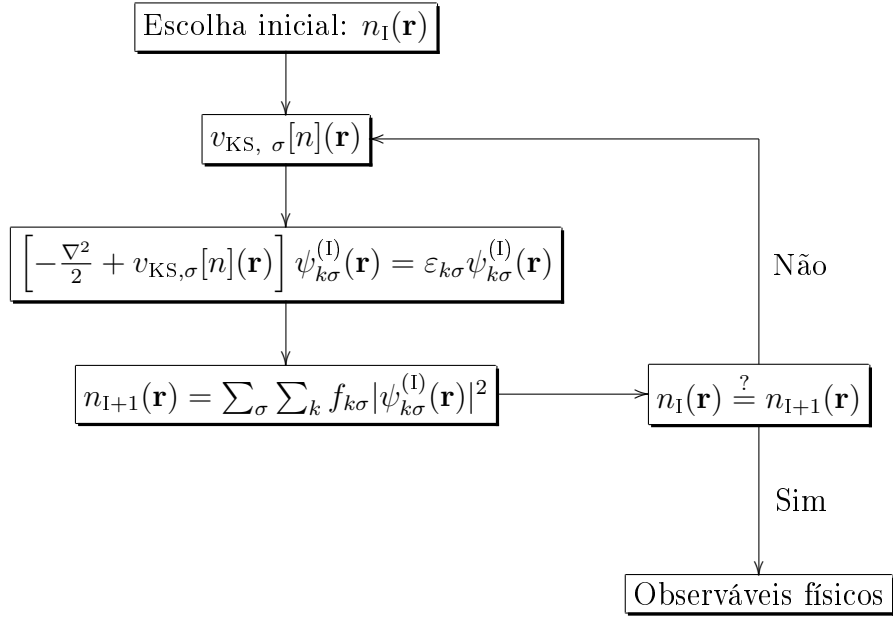


Figura 2.1 – As propriedades de um sistema quântico podem ser calculadas via equação de Schrödinger. Uma maneira equivalente e menos complexa de resolver o problema é utilizando o formalismo KS da DFT. Adaptado da referência (19).

Assim como outrora mencionado, em princípio a DFT é exata, porém, como todas as características de um potencial de troca e correlação (XC) exato são desconhecidas, a DFT necessita de boas aproximações para esse funcional. Uma das aproximações mais utilizadas para os funcionais XC é a *Aproximação da Densidade Local*, que será discutida na próxima seção.

2.4 APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL

Diversas aproximações para o funcional XC surgiram ao longo do desenvolvimento da DFT. Hohenberg e Kohn propuseram em 1964 (1) a aproximação da densidade local (LDA), sendo esta considerada uma das aproximações mais simples e mais utilizadas. De uma forma geral, temos que

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

com $\epsilon_{XC}^{Hom}[n]$ representando 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 2.2: 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, $\epsilon_{XC}^{Hom}[n]$.

Aproximação da Densidade Local - LDA

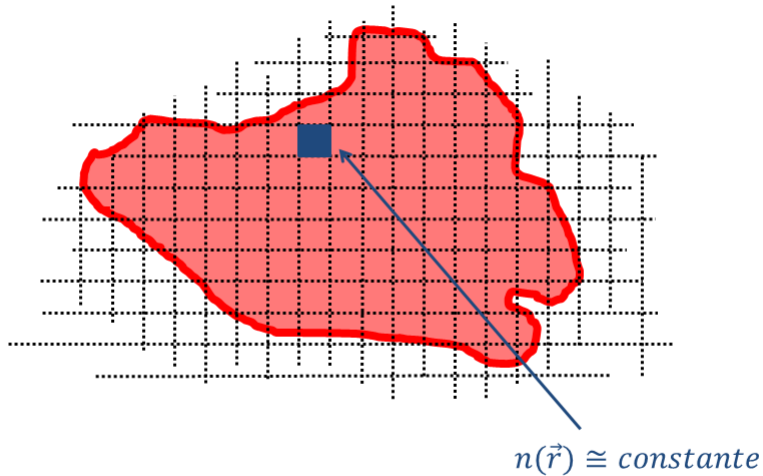


Figura 2.2 – Representação esquemática da aproximação da densidade local.

Ainda que essa aproximação tenha alcançado um grande sucesso, algumas limitações

na descrição de certos vínculos exatos são conhecidos, como a transição entre sistemas fracamente e fortemente interagentes (20), além da constância dos autovalores Kohn-Sham diante de cargas fracionárias (21). O chamado *erro de auto-interação* (SIE) (22, 23, 24, 25, 26) também é um problema típico da LDA, ele ocorre quando a aproximação é aplicada a sistemas com $N = 1$ elétron, levando a resultados incorretos para o cálculo de energias e densidades. O SIE ocorre porque a LDA considera a interação entre elétrons mesmo em sistemas com somente $N = 1$ elétron. Por esse motivo, as chamadas *correções de auto-interação* (SIC) (25) surgiram com o intuito de tornarem funcionais como a LDA exatos quando aplicados a sistemas com $N = 1$ elétron[†].

[†]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 (27).

3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA TEMPERATURAS FINITAS

No período entre a publicação dos dois artigos que fundamentaram a DFT, conforme descrito nas seções 2.2 e 2.3, N. David Mermin (28) propôs o análogo ao teorema de Hohenberg-Kohn para casos em que a temperatura do sistema fosse não nula, surgindo, dessa maneira, a chamada *Thermal DFT* (thDFT). Para tal, foi necessário a adoção do formalismo da Mecânica Estatística, uma vez que a thDFT lida com *ensembles* estatísticos de estados quânticos que descrevem o equilíbrio termodinâmico de sistemas de muitos corpos.

Considere o chamado potencial grão canônico, escrito como um funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e dado por:

$$\Omega[n] = E_K[n] + U_{ee}[n] - T S[n] + \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu] d^3r, \quad (3.1)$$

em que $E_K[n]$ e $U_{ee}[n]$ são as energias cinética e de interação, T é a temperatura, $S[n]$ a entropia, $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ o potencial externo e μ o potencial químico. É sabido que a uma dada temperatura T e potencial químico μ , o potencial grão canônico atinge um mínimo na densidade de equilíbrio (7, 29). Nesse contexto, a equação (3.1) pode ser reescrita como:

$$\Omega[n] = E_{K, \text{NI}}[n] - T S_{\text{NI}}[n] + \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu] d^3r + E_{\text{H}}[n] + F_{\text{XC}}[n], \quad (3.2)$$

em que $F_{\text{XC}}[n]$ é a contribuição de troca e correlação da energia livre, dada por:

$$F_{\text{XC}}[n] = (E_K[n] - T S[n]) - (E_{K, \text{NI}}[n] - T S_{\text{NI}}[n]) + U_{ee}[n] - E_{\text{H}}[n], \quad (3.3)$$

com $S_{\text{NI}}[n]$ e $E_{K, \text{NI}}[n]$ caracterizando a entropia e energia cinética de um sistema não interagente. Note que, se considerarmos que $T \rightarrow 0$ K ou que $S[n] \approx S_{\text{NI}}[n]$ retomamos

que $F_{\text{XC}}[n] \approx E_{\text{XC}}[n]$, ou seja, a expressão usual para a energia XC, como mostrado na seção 2.3.

Em uma derivação análoga que leva às equações de Kohn-Sham, podemos, também para os casos em que $T > 0$ K, construir uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo $v_{\text{S},\sigma}(\mathbf{r})$. Para tanto, comecemos escrevendo o potencial grão canônico de um sistema não interagente como:

$$\Omega_{\text{NI}}[n] = E_{\text{K,NI}}[n] - T S_{\text{NI}}[n] + \int n(\mathbf{r}) [v_{\text{S},\sigma}(\mathbf{r}) - \mu] d^3r. \quad (3.4)$$

Já o potencial grão canônico para um sistema interagente a uma temperatura T é dado pela equação (3.2). Ao impor que os dois potenciais atinjam o mesmo mínimo na densidade de equilíbrio, obtemos:

$$v_{\text{S},\sigma}(\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{xc}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

Então, para um sistema em equilíbrio térmico a uma temperatura T , as chamadas equações de Mermin-Kohn-Sham (MKS) são escritas como:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{S},\sigma}(\mathbf{r}) \right] \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

com a densidade de probabilidade sendo descrita como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i f(\varepsilon_{i\sigma}) |\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} n_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.7)$$

em que $f(\varepsilon_{i\sigma})$ é a distribuição de Fermi-Dirac (ao considerarmos o tratamento de férmions, como, por exemplo, elétrons):

$$f(\varepsilon_{i\sigma}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{i\sigma}-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{i\sigma}-\mu)/\theta} + 1}, \quad (3.8)$$

com k_B sendo a constante de Boltzmann.

Assim como não conhecemos todas as características de um potencial XC de forma exata para o realizarmos um cálculo DFT, também não conhecemos todas as características da contribuição da energia livre de XC de maneira exata para realizarmos um cálculo thDFT e, portanto, precisamos de boas aproximações para F_{xc} . Uma das aproximações mais utilizadas para o cálculo da energia livre de XC é a *Aproximação de Temperatura Zero*, que será discutida na próxima seção.

3.1 APROXIMAÇÃO DE TEMPERATURA ZERO

A aproximação de temperatura zero (ZTA) é considerada uma das aproximações mais utilizadas em cálculos MKS. Para chegarmos a ela, começamos escrevendo que (30):

$$F_{\text{XC}}[n] = E_{\text{XC}} + \Delta F_{\text{XC}}[n], \quad (3.9)$$

em que E_{XC} é um funcional de energia XC advindo do formalismo $T = 0$ K (por exemplo, uma LDA) e $\Delta F_{\text{XC}}[n]$ é a diferença que incorpora todos os demais efeitos de temperatura. Dessa maneira, a ZTA consiste em ignorarmos essa contribuição térmica, ou seja:

$$F_{\text{XC}}^{\text{ZTA}}[n] = E_{\text{XC}}. \quad (3.10)$$

Portanto, de acordo com a filosofia ZTA, quaisquer efeitos térmicos são incluídos em um funcional que fora rigorosamente construído em um ambiente de temperatura nula. Assim, esbarramos nas mesmas dificuldades apresentadas no capítulo 2, ou seja, trata-se de uma espécie de dupla aproximação, uma vez que os funcionais E_{XC} em si já carregam imprecisões em suas construções.

A fim de ilustrarmos um cálculo ZTA, escolhemos um sistema unidimensional (1D) com N elétrons interagentes armadilhados em um potencial externo, caracterizado pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_i^2} + v_{\text{ext}}(x_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N v_{\text{int}}(x_i, x_j). \quad (3.11)$$

Como potencial de interação entre os elétrons, escolheremos o chamado potencial de Coulomb suavizado, dado por:

$$v_{\text{int}}(x_j, x_k) = \frac{q_j q_k}{\sqrt{a^2 + (x_j - x_k)^2}}, \quad (3.12)$$

em que q_j e q_k são as cargas das partículas e a é um parâmetro de suavização. O potencial de Hartree, $v_{\text{H}}[n](x)$, é obtido a partir da energia de Hartree, expressa por:

$$E_{\text{H}}[n] = \frac{1}{2} \int \int v_{\text{ee}}(x - x') n(x) n(x') dx dx'. \quad (3.13)$$

Assim,

$$v_H[n](x) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(x)} = \int v_{ee}(x - x') n(x') dx', \quad (3.14)$$

com $v_{ee}(x - x')$ indicando o potencial de interação, neste caso o de Coulomb suavizado.

A energia de troca, por sua vez, é escrita da seguinte maneira:

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j=1}^{N_{\sigma}} \int \int \psi_{i\sigma}^*(x') \psi_{i\sigma}(x) v_{ee}(x - x') \psi_{j\sigma}^*(x) \psi_{j\sigma}(x') dx dx'. \quad (3.15)$$

Seguindo a definição da equação (2.25), a energia de troca LDA aproximada é escrita como:

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = \int \epsilon_X^{\text{Hom}}[n(x)] dx, \quad (3.16)$$

ou seja, precisamos apenas da solução da equação (3.15) para sistemas homogêneos. O potencial de troca LDA, então, será escrito como:

$$v_X^{\text{LDA}}[n](x) = \frac{\delta E_X^{\text{LDA}}[n]}{\delta n(x)}. \quad (3.17)$$

Para um potencial de interação do tipo de Coulomb suavizado, conforme demonstrado no apêndice A, a expressão é dada por:

$$\begin{aligned} v_X^{\text{LDA}}[n](x) = & -n(x) \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(y)}{y^2 \sqrt{y^2 + \left(\frac{\pi n(x)a}{2}\right)^2}} dy \\ & + \frac{\pi^2 a^2}{8} n(x)^3 \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(y)}{y^2 \left[y^2 + \left(\frac{\pi n(x)a}{2}\right)^2\right]^{3/2}} dy. \end{aligned} \quad (3.18)$$

com as integrais remanescentes sendo implementadas numericamente. No caso de $a = 1$, há uma parametrização LDA para a energia correlação conhecida e dada por (31, 32):

$$E_C^{\text{LDA}}[n] = -\frac{1}{4} \int \frac{r_s + E r_s^2}{A r_s + B r_s^2 + C r_s^3 + D r_s^4} \ln(1 + \alpha r_s + \beta r_s^m) dx, \quad (3.19)$$

com

$$r_s = \frac{1}{2n(x)}. \quad (3.20)$$

Os valores dos parâmetros $A, B, C, D, E, \alpha, \beta$ e m são apresentados na tabela 3.1 (31).

O potencial de correlação LDA, então, será escrito como:

$$v_C^{\text{LDA}}[n](x) = \frac{\delta E_C^{\text{LDA}}[n]}{\delta n(x)}. \quad (3.21)$$

Parâmetro	Valor
A	18,40
B	0,0
C	7,501
D	0,10185
E	0,012827
α	1,511
β	0,258
m	4,424

Tabela 3.1 – Valores dos parâmetros utilizados na aproximação LDA para energia de correlação, conforme definida na equação (3.19).

Especificamente para $a = 1$, na figura 3.1 apresentamos os perfis de densidades obtidos através de um cálculo ZTA utilizando a LDA mencionada anteriormente para um sistema com $N = 4$ elétrons em um poço de potencial 1D (de profundidade e largura iguais a 9,0 u.a. e 4,0 u.a., respectivamente) para algumas temperaturas T e com $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$. Note que as densidades tornam-se mais “espalhadas” na medida em que a temperatura aumenta, o que é um resultado esperado. Na figura 3.2 apresentamos de maneira separada as contribuições dos potenciais externo, de Hartree, de troca e de correlação, que, por sua vez, são os responsáveis por controlar o comportamento das densidades. É importante ressaltar que, pelo fato de o efeito da temperatura estar embutido apenas na função de distribuição de Fermi-Dirac (via densidades), os potenciais dependem da temperatura de maneira implícita.

A função de distribuição de Fermi-Dirac, dada pela equação (3.8), e o preenchimento dos níveis 2, 3 e 4 são expostos na figura 3.3. Note que, para $T = 0$ K, o sistema preenche totalmente os dois primeiros níveis, entretanto, conforme a temperatura T é aumentada, outros níveis passam a ser ocupados. Esse efeito pode ser melhor visualizado na figura 3.3 (b), uma vez que o preenchimento do nível 2 diminui conforme a temperatura aumenta enquanto que o preenchimento dos níveis 3 e 4 aumenta gradativamente.

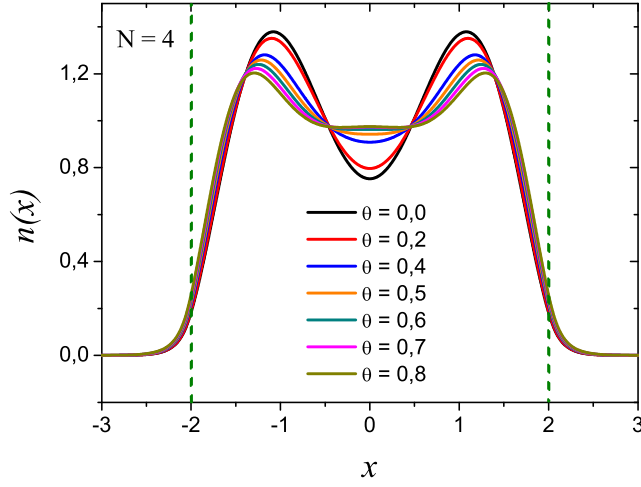


Figura 3.1 – Densidades eletrônicas em um poço de potencial finito (linhas verticais tracejadas) em diferentes temperaturas $\theta = k_B T$ para $N = 4$ elétrons com $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$. As curvas foram obtidas via aproximação ZTA/LDA.

3.2 SISTEMAS NÃO E FORTEMENTE INTERAGENTES

Além da ZTA/LDA para um potencial do tipo de Coulomb suavizado, como segundo exemplo de aplicação das equações MKS, consideraremos elétrons em um poço quântico finito 1D em dois limites exatos bem conhecidos para interações eletrônicas de curto alcance*: não interagente e fortemente interagente. Em ambos os limites, teremos que $v_H[n](x) = F_{xc}[n] \equiv 0$. A diferença entre eles está na ocupação orbital: enquanto no primeiro limite temos uma dupla ocupação orbital, no segundo caso, por meio do chamado mapeamento Bóson-Férmion (34,35), os orbitais possuem ocupação simples. Por exemplo, consideremos um sistema 1D com $N = 2$ elétrons (de spins opostos) e com $T = 0$ K. Nesse caso, as funções de onda totais, para os limites não interagente (NI) e fortemente

*Uma discussão muito instrutiva sobre a diferença entre interações eletrônicas de curto e longo alcance pode ser encontrada na referência (33).

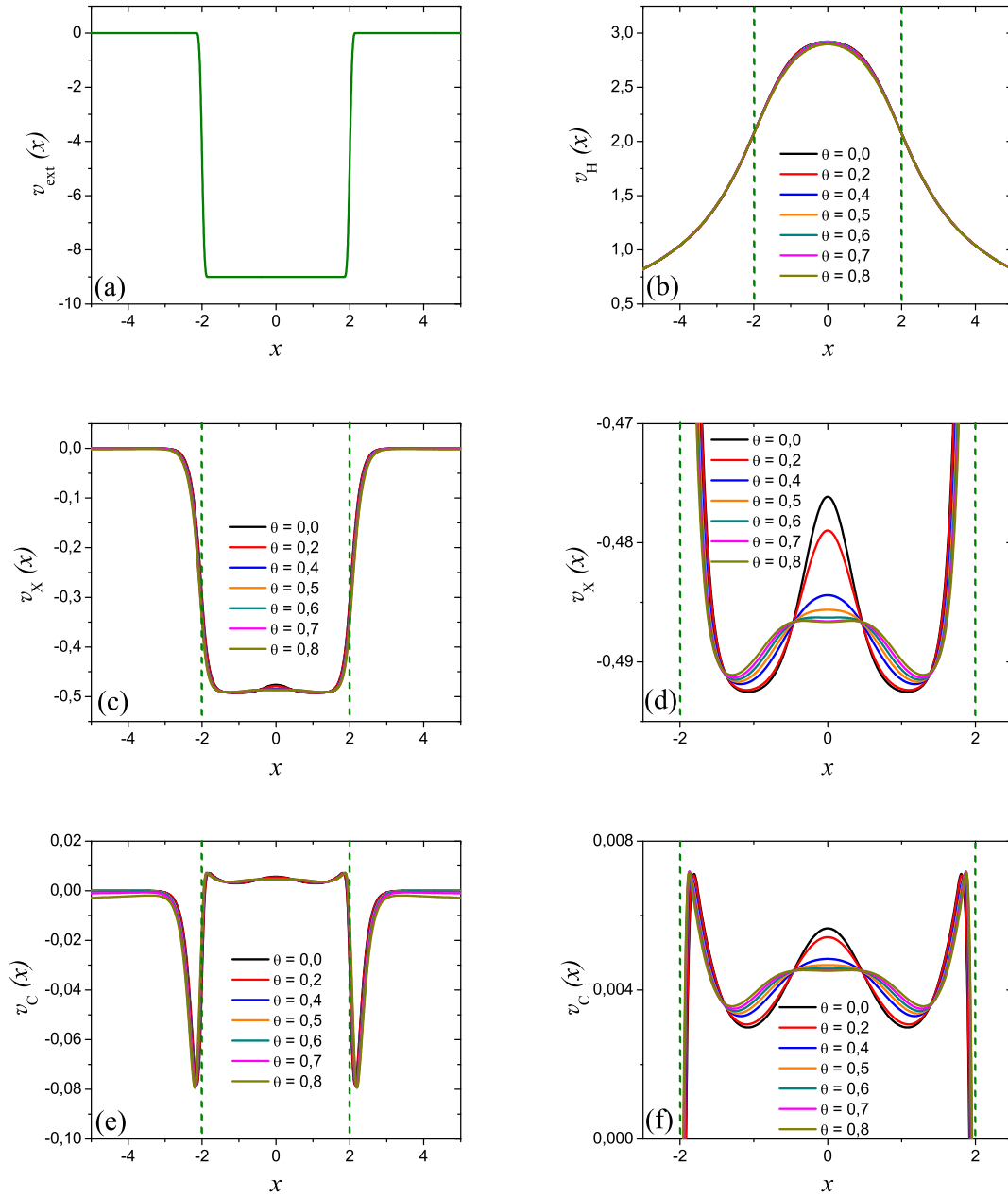


Figura 3.2 – Para o sistema da figura 3.1, potenciais (a) externo; (b) de Hartree; (c) e (d) de troca; (e) e (f) de correlação, como definidos nas equações (3.14), (3.17) e (3.21), respectivamente. As linhas verticais tracejadas indicam a região do poço de potencial finito.

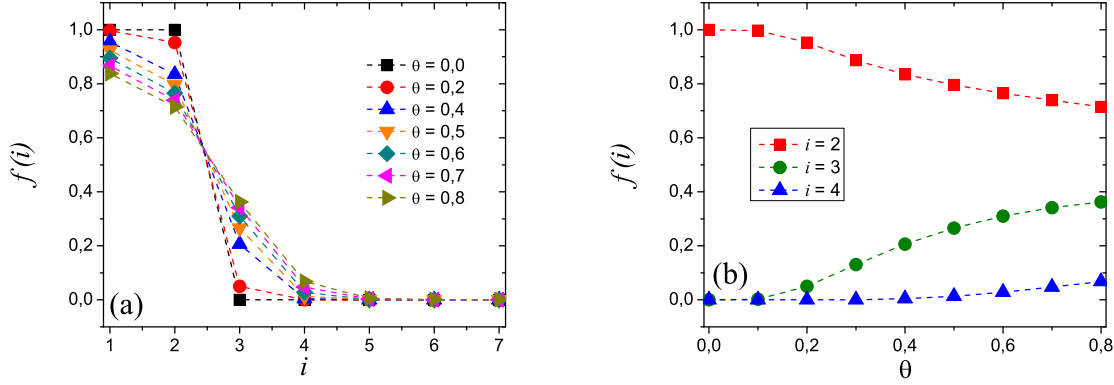


Figura 3.3 – Para o sistema da figura 3.1, (a) função de distribuição de Fermi-Dirac, dada pela equação (3.8) e (b) preenchimento dos níveis 2, 3 e 4. As linhas tracejadas não possuem nenhum significado físico, servindo somente como um guia para os olhos.

interagente (FI), são dadas por:

$$\Psi^{\text{NI}}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(x_1) \phi_\beta(x_2) + \phi_\alpha(x_2) \phi_\beta(x_1)] \chi_{\uparrow, \downarrow}, \quad (3.22)$$

$$\Psi^{\text{FI}}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(x_1) \phi_\beta(x_2) - \phi_\alpha(x_2) \phi_\beta(x_1)] \chi_{\uparrow, \downarrow}, \quad (3.23)$$

em que $\phi_\zeta(x)$ são orbitais de partículas simples não interagentes, com α e β rotulando o conjunto completo de números quânticos (sem spin), sendo solução da seguinte equação de Schrödinger não interagente:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + v_{\text{ext}}(x) \right] \phi_k(x) = \varepsilon_k \phi_k(x). \quad (3.24)$$

Em uma representação esquemática, $\chi_{\uparrow, \downarrow}$ indicam as componentes de spin da função de onda total Ψ . Note que, considerando o estado fundamental, o limite NI é caracterizado por $\alpha = \beta$, enquanto que o limite FI por $\alpha \neq \beta^\dagger$, com os perfis de densidade dados por:

$$n^{\text{NI}}(x) = 2 \int |\Psi^{\text{NI}}(x, x_2)|^2 dx_2 = 2 |\phi_\alpha(x)|^2 \quad (3.25)$$

e

$$n^{\text{FI}}(x) = 2 \int |\Psi^{\text{FI}}(x, x_2)|^2 dx_2 = |\phi_\alpha(x)|^2 + |\phi_\beta(x)|^2. \quad (3.26)$$

Portanto, para $T = 0$ K, ambos os limites tem soluções bem conhecidas (uma discussão detalhada sobre o assunto já foi realizada na literatura (34, 35, 36, 37)). A generalização

[†]Note que a função de onda espacialmente antissimétrica de (3.23) faz com que os elétrons fiquem o mais distante possível, como requerido pelo limite de interação forte.

de Ψ para qualquer número de elétrons é dada por um determinante de Slater $N \times N$, escrito como:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(x_1) & \cdots & \phi_\beta(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\alpha(x_N) & \cdots & \phi_\beta(x_N) \end{vmatrix}, \quad (3.27)$$

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

$$n^{\text{NI}}(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} f(\varepsilon_i) |\phi_i(x)|^2 \quad (3.28)$$

e

$$n^{\text{FI}}(x) = \sum_{i=1}^N f(\varepsilon_i) |\phi_i(x)|^2. \quad (3.29)$$

Na figura 3.4 apresentamos os perfis de densidade para elétrons dentro de um poço de potencial 1D (de profundidade e largura iguais a 9.0 u.a. e 4.0 u.a., respectivamente) para algumas temperaturas T e com $N_\uparrow = N_\downarrow$. Ao compararmos os limites NI e FI para $N = 2$, presentes nas figuras 3.4 (a) e (b), notamos que, conforme $\theta = k_B T$ se aproxima de zero, o número de picos passa de um para dois. O mesmo comportamento é observado nas figuras 3.4 (c) e (d) para $N = 4$, uma vez que o número de picos passa de dois para quatro. A diferença entre o número de picos de densidade é uma assinatura clara e bem conhecida de situações não interagentes e fortemente interagentes (36, 38). Conforme T é incrementado, as densidades se espalham cada vez mais pelas bordas do poço, o que é uma característica esperada (10).

A função de distribuição de Fermi-Dirac, dada pela equação (3.8), para os sistemas não interagentes e fortemente interagentes da figura 3.4 são expostos na figura 3.5. Note que os casos FI para $N = 2$ elétrons e NI para $N = 4$ elétrons são idênticos, isso ocorre porque ambos os casos ocupam 2 níveis orbitais, enquanto que os casos NI para $N = 2$ elétrons e FI para $N = 4$ elétrons são distintos dos restantes, uma vez que os elétrons ocupam 1 e 4 níveis orbitais, respectivamente.

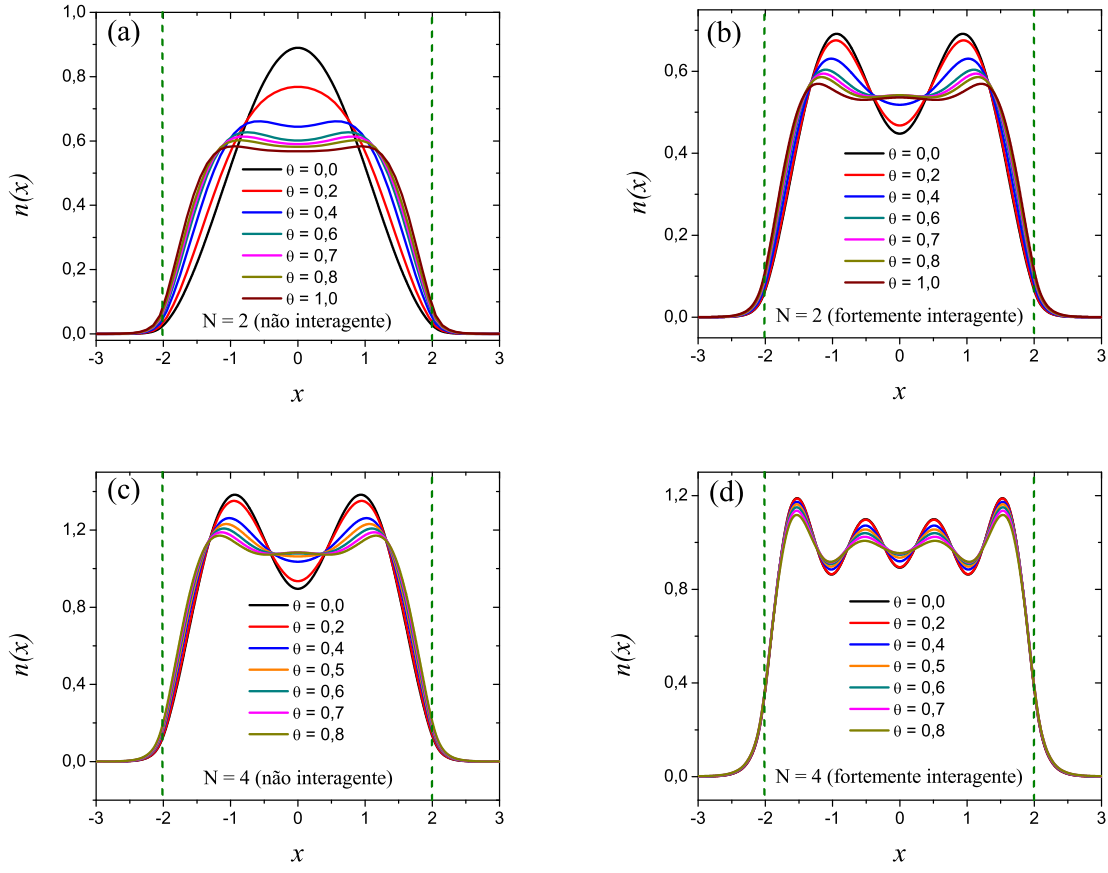


Figura 3.4 – Densidades eletrônica não intergente e fortemente intergente em um poço de potencial finito (linhas verticais tracejadas) em diferentes temperaturas $\theta = k_B T$: (a) e (b) $N = 2$; (c) e (d) $N = 4$ elétrons – ambos os casos com $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$.

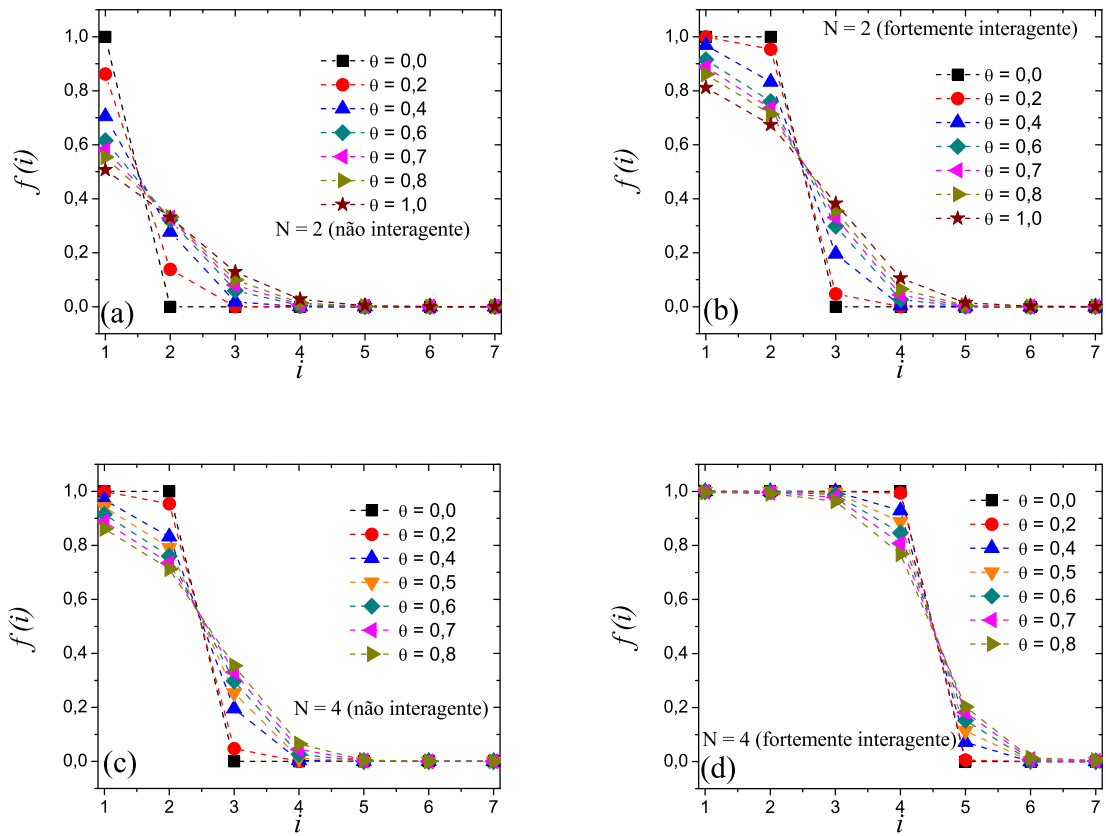


Figura 3.5 – Função de distribuição de Fermi-Dirac para os casos não interagentes e fortemente interagentes, dada pela equação (3.8), para os sistemas da figura 3.4. As linhas tracejadas não possuem nenhum significado físico, servindo somente como um guia para os olhos.

Assim, determinamos as densidades para sistemas NI e FI com temperatura finita $T \neq 0$ K através das equações MKS. No próximo capítulo será apresentada uma proposta para, através das equações KS, incorporarmos os efeitos da temperatura a partir de um potencial efetivo.

4 TEMPERATURA VIA POTENCIAL EFETIVO

A ideia central dos formalismos de Kohn-Sham da DFT e de Mermin-Kohn-Sham da thDFT consiste em substituir sistemas de muitas partículas interagentes por sistemas de partículas não interagentes, porém, submetidos a um potencial efetivo que incorpora todos os efeitos das interações. Principalmente no caso da DFT, tais abordagens trazem consigo uma grande vantagem computacional, uma vez que apenas equações do tipo de Schrödinger não interagentes necessitam ser implementadas. Neste capítulo apresentamos uma proposta de formalismo alternativo para a implementação da thDFT: em vez de utilizarmos as equações MKS, mostraremos que é possível utilizar uma abordagem equivalente a de Kohn-Sham, utilizando um potencial efetivo que incorpore, além dos efeitos da interação, também todos os efeitos de temperatura. De maneira esquemática, a ideia aqui proposta é apresentada na figura 4.1.

Considere um sistema não interagente com $T = 0$ K e submetido a um potencial efetivo $v_{\text{eff},\sigma}$. Nessas condições, para sistemas unidimensionais, o potencial grão canônico da equação (3.2) pode ser reescrito como:

$$\Omega_{\text{NI}}^{T=0\text{K}} = E_{\text{K,NI}}[n] + \int n(x) [v_{\text{eff},\sigma}(x) - \mu] dx. \quad (4.1)$$

Agora, impondo que Ω dado por (3.2)* e $\Omega_{\text{NI}}^{T=0\text{K}}$ atinjam o mesmo mínimo na densidade de equilíbrio, teremos que:

$$v_{\text{eff},\sigma}[n](x) = v_{\text{H}}[n](x) + \frac{\delta F_{\text{xc}}[n]}{\delta n_{\sigma}(x)} + v_{\text{ext}}(x) - T \frac{\delta S_{\text{NI}}[n]}{\delta n_{\sigma}(x)}. \quad (4.2)$$

*ajustado para o caso de sistemas unidimensionais

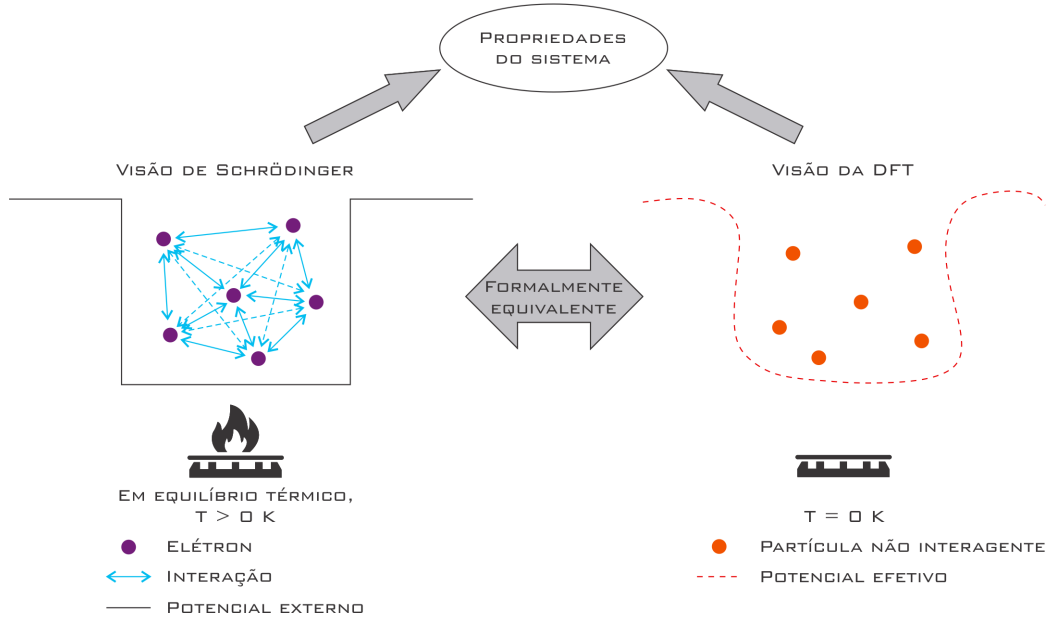


Figura 4.1 – Propriedades de um sistema quântico podem ser calculados via equação de Schrödinger. Uma maneira equivalente e menos complexa de resolver o problema é utilizando a thDFT. Adaptado da referência (19).

Da equação (3.3), por sua vez, temos que:

$$v_{\text{eff},\sigma}[n](x) = v_{\text{ext}}(x) + v_{\text{H}}[n](x) - T \frac{\delta S_{\text{NI}}[n]}{\delta n_{\sigma}(x)} + \frac{\delta}{\delta n_{\sigma}(x)} \{ (E_{\text{K}}[n] - T S[n]) - (E_{\text{K,NI}}[n] - T S_{\text{NI}}[n]) + U_{ee}[n] - E_{\text{H}}[n] \}, \quad (4.3)$$

que pode ser reescrita como

$$v_{\text{eff},\sigma}[n](x) = v_{\text{ext}}(x) + v_{\text{H}}[n](x) + v_{\text{xc},\sigma}[n](x) - T \frac{\delta S[n]}{\delta n_{\sigma}(x)}, \quad (4.4)$$

em que

$$v_{\text{xc},\sigma}[n](x) = \frac{\delta}{\delta n_{\sigma}(x)} \{ E_{\text{K}}[n] - E_{\text{K,NI}}[n] + U_{ee}[n] - E_{\text{H}}[n] \}, \quad (4.5)$$

isto é, a expressão usual para o potencial XC empregado em $T = 0$ K.

Ou seja, via formalismo zero Kelvin, propomos o “potencial da temperatura” – $v_T[n](x)$ – que, em adição aos termos de interação, também incorpora os efeitos da temperatura. Assim, temos um potencial efetivo que incorpora, além dos efeitos da interação entre os elétrons, os efeitos da temperatura do sistema em questão. Em síntese, temos que:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}](x) \right] \tilde{\varphi}_{k\sigma}(x) = \varepsilon_{k\sigma}^T \tilde{\varphi}_{k\sigma}(x), \quad (4.6)$$

com

$$v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}](x) = v_{\text{ext}}(x) + v_{\text{H}}[\tilde{n}](x) + v_{\text{xc},\sigma}[\tilde{n}](x) + v_T[\tilde{n}](x), \quad (4.7)$$

em que

$$v_T[\tilde{n}](x) = -T \frac{\delta S[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}_\sigma(x)}. \quad (4.8)$$

O perfil de densidade, diferente da equação (3.7), é dado segundo a equação:

$$\tilde{n}(x) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{k=1}^{N\sigma} |\tilde{\varphi}_{k\sigma}(x)|^2 = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \tilde{n}_\sigma(x). \quad (4.9)$$

Assim, em vez de utilizarmos as equações tradicionais da thDFT (3.5) – (3.8), propomos o uso de uma rota equivalente, a qual mantém a estrutura de um cálculo de $T = 0$ K. Por definição, $v_{T=0\text{K}}[n](x) = 0$, recuperando o formalismo KS de $T = 0$ K da DFT.

Especificamente, propomos um $v_{\text{eff},\sigma}^T[n]$ cujos termos $v_{\text{H}}[n]$ e $v_{\text{xc},\sigma}[n]$ dependem *somente* da interação, com um $v_T[n]$ que incorpora *todos* os efeitos da temperatura (e pode também depender da interação, por meio da entropia $S[n]$). Em outras palavras, o potencial de Hartree + XC (Hxc) deve ser dado por:

$$v_{\text{Hxc},\sigma}[n](x) = v_{\text{eff},\sigma}^{T=0\text{K}}[n](x) - v_{\text{ext}}(x), \quad (4.10)$$

enquanto que

$$\begin{aligned} v_T[n](x) &= v_{\text{eff},\sigma}^T[n](x) - v_{\text{Hxc},\sigma}[n](x) - v_{\text{ext}}(x) \\ &= v_{\text{eff},\sigma}^T[n](x) - v_{\text{eff},\sigma}^{T=0\text{K}}[n](x). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Neste momento, uma pergunta pertinente é: as densidades $T > 0$ K são de fato v -representáveis em um formalismo de $T = 0$ K? Note que a v -representabilidade de densidades é um conceito bem conhecido que deve ser satisfeito em um cálculo KS bem sucedido: deve existir um potencial efetivo, cujo estado fundamental, em um cálculo KS não interagente, leve aos perfis de densidade interagentes corretos. Existem exemplos na literatura de densidades que não são v -representáveis (39). Aqui, seguindo o formalismo das equações (4.6) – (4.9), além da interação, o potencial efetivo deve ser capaz de incorporar os efeitos da temperatura. Desta maneira, por meio de uma abordagem chamada de “engenharia reversa”, nós tentaremos encontrar um $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}](x)$ que produz $\tilde{n}(x) \equiv n(x)$,

onde $n(x)$ são os perfis de densidade apresentados na figura 3.4. Uma vez que tal potencial efetivo seja encontrado, esta será uma prova *numérica* (e suficiente) de que $n(x)$ são de fato v -representáveis em um formalismo KS de $T = 0$ K. A ideia técnica por trás do procedimento de engenharia reversa usada aqui já foi descrita na literatura (38), conforme apresentaremos no próximo parágrafo.

Passo 1: introduzimos um palpite inicial para o potencial de KS $v_{\text{KS}}^0(x)$, por exemplo, que pode conter apenas o termo de Hartree para um sistema uniforme. Passo 2: Determinamos os perfis de densidade $n^0(x)$ obtidos a partir do $v_{\text{KS}}^0(x)$. Passo 3: Comparamos $n^0(x)$ com os perfis de densidade desejados $n^{\text{desejado}}(x)$. Passo 4: Se $n^0(x) < n^{\text{desejado}}(x)$, $v_{\text{KS}}^1(x) = v_{\text{KS}}^0(x) - \delta$; se $n^0(x) > n^{\text{desejado}}(x)$, $v_{\text{KS}}^1(x) = v_{\text{KS}}^0(x) + \delta$, com $\delta \lesssim 1 \times 10^{-5}$. O ciclo $2 \rightarrow 4$ é repetido γ vezes até que $n^\gamma(x) \approx n^{\text{desejado}}(x)$, com uma precisão de $\sim 0.1\%$.

Como se pode observar da figura 4.2, as densidades $n(x)$ não interagentes e fortemente interagentes para $T > 0$ K da figura 3.4 são de fato v -representáveis no formalismo de $T = 0$ K. Especificamente, para as curvas fortemente interagentes, é importante mencionar que os potenciais efetivos mostrados na figura 4.2 (b) e (d) são capazes de reproduzir $n(x)$ incluindo um ingrediente crucial de KS para $T = 0$ K: os potenciais efetivos $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}]$ são encontrados para densidade fortemente interagentes com uma *dupla* ocupação orbital, como requerido em um cálculo KS com $N_\uparrow = N_\downarrow$. Isto é, além dos efeitos da temperatura, tais potenciais efetivos incluem as contribuições de interações fortes (que foram incluídas à mão nas densidades apresentadas na figura 3.4 – por meio de ocupações orbitais simples). Note a mudança em $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}]$ – como função de T – que é capaz de induzir as mudanças esperadas nas densidades: conforme a temperatura é aumentada, $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}]$ induz as densidades eletrônicas a se espalharem mais pelas bordas do poço. Curiosamente, a partir de um valor crítico de T , o potencial efetivo salta abruptamente, com estruturas de “ombros” aparecendo ao redor das bordas do poço. Tais estruturas são muito similares às observadas nas bem conhecidas descontinuidades do potencial KS relatadas na DFT e na DFT dependente do tempo (TDDFT) (40, 41, 42).

Na figura 4.3 nós mostramos $v_T[\tilde{n}]$ obtido por meio dos potenciais efetivos da figura 4.2 como definido na equação (4.11). Para ambos, $N = 2$ e $N = 4$, note os grandes

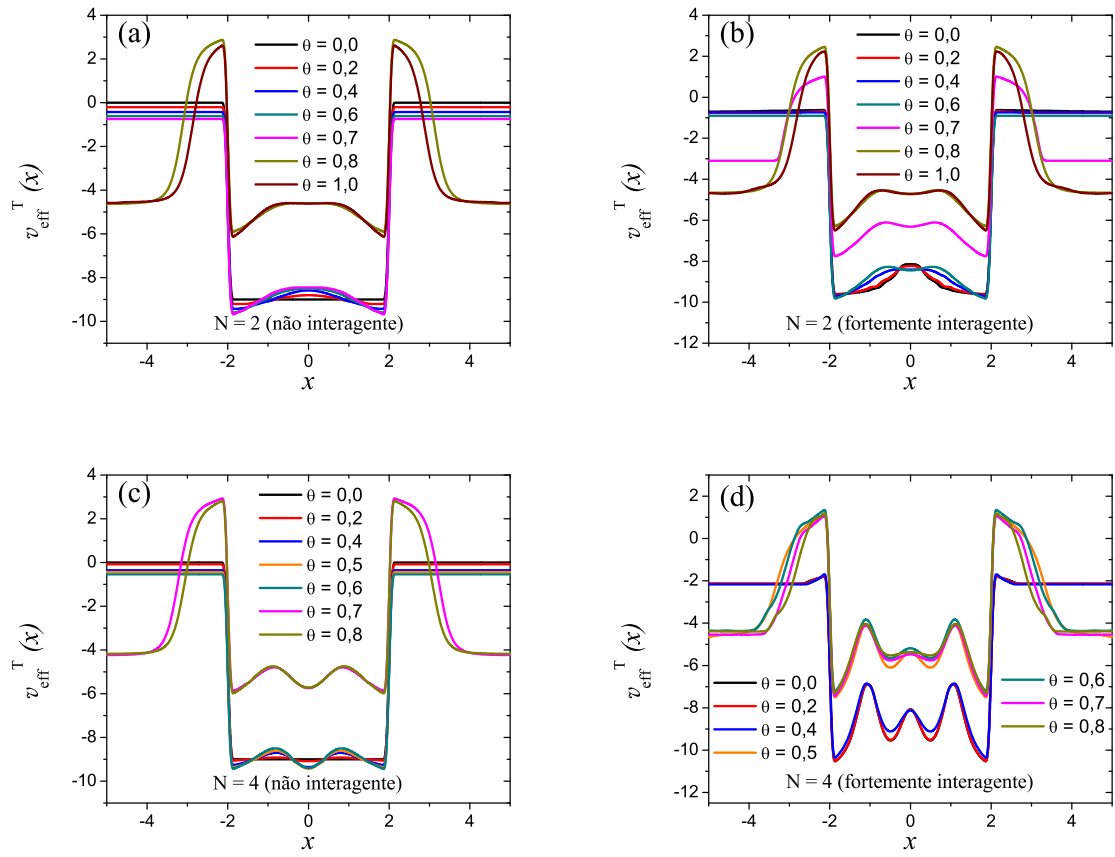


Figura 4.2 – Potenciais efetivos não interagentes e fortemente interagentes, como definido na equação (4.7) e que reproduz os perfis de densidades apresentados na figura 3.4.

incrementos de $v_T[\tilde{n}]$ que ocorrem em temperaturas para quais $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}]$ sofreu os saltos abruptos. Nos casos não interagentes e nos fortemente interagentes, quanto mais elétrons estão presentes, menor é a temperatura para a qual $v_T[\tilde{n}]$ sofre o incremento abrupto: (i) nas figuras 4.3 (a) e (c), por meio da equação (4.8), nós concluímos que isso é a assinatura da influência da entropia não-interagente. (ii) Nas figuras 4.3 (b) e (d), é esperado que a temperatura na qual o salto ocorre seja reduzida com o incremento de N , já que uma interação mais forte induz os elétrons a se separarem uns dos outros. Um argumento similar é válido quando comparamos as curvas para o mesmo N , com a redução da temperatura na qual o salto acontece com o incremento da interação.

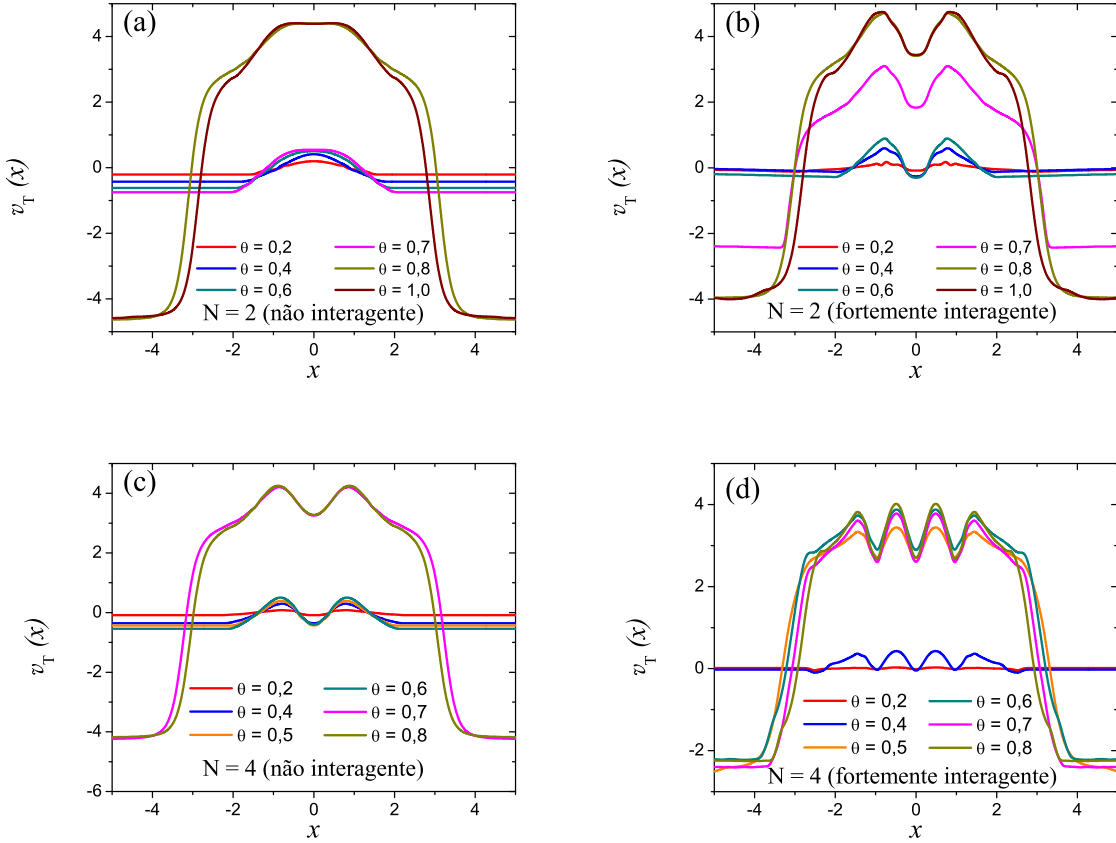


Figura 4.3 – Potencial da temperatura não interagente e fortemente interagente, como definido na equação (4.11) e para os sistemas da figura 4.2.

Na figura 4.4 nós mostramos o $v_{\text{Hxc},\sigma}[\tilde{n}]$ fortemente interagente, como definido na equação (4.10) e obtido por meio dos potenciais efetivos fortemente interagentes da figura 4.2. Seguindo a nossa proposta, $v_{\text{Hxc},\sigma}[\tilde{n}]$ não depende da temperatura, sem nenhuma

contribuição para os saltos do $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}]$ como visto na figura 4.2. Note que o nosso potencial H_{xc} é essencialmente o mesmo que seria empregado em um cálculo com $T = 0$ K, uma vez que *todos* efeitos da temperatura foram incorporados no potencial da temperatura. Em suma, as descontinuidades do $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}]$ são conduzidas exclusivamente pela contribuição do $v_T[\tilde{n}]$.

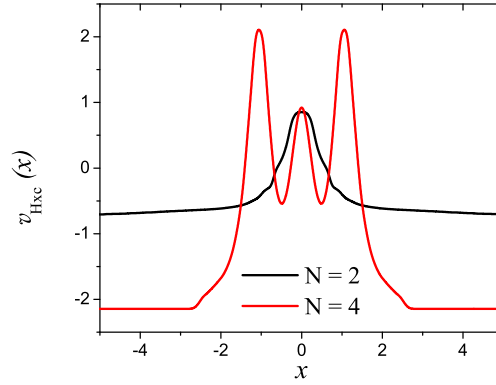


Figura 4.4 – Potenciais H_{xc} fortemente interagentes, como definido na equação (4.10) e para os sistemas da figura 4.2.

Por meio do teorema de Koopmans da DFT (43), é sabido que o negativo dos autovalores de KS mais altamente ocupados (HO) são equivalentes aos potenciais de ionização (considerando o formalismo $T = 0$ K). Uma vez que a possibilidade de variar N continuamente entre números inteiros é permitida, também é conhecido que os autovalores de KS HO devem ser constantes e sofrer uma descontinuidade em N inteiros (44,45). Aqui, em vez de investigarmos a dependência de ε_{HO} sobre número de elétrons fracionários, nós analisamos a dependência de $\varepsilon_{\text{HO}}^T$, como definido na equação (4.6), sob diferentes temperaturas. Especificamente, consideraremos os mesmos sistemas apresentados nas figuras anteriores, para situações não interagentes e fortemente interagentes. Os resultados são apresentados na figura 4.5. Os saltos observados em $v_{\text{eff},\sigma}^T[\tilde{n}]$ produzem um efeito claro no $\varepsilon_{\text{HO}}^T$, que são descontínuos exatamente nas temperaturas dos saltos. Para os casos não interagentes e fortemente interagentes, as descontinuidades ocorrem em diferentes temperaturas, para $N = 2$ e $N = 4$. Tal diferença, como já concluímos anteriormente, são exclusivamente conduzidas pelo potencial $v_T[\tilde{n}]$. Curiosamente, $\varepsilon_{\text{HO}}^T$ são quase constantes

quando não nas vizinhanças das temperaturas de salto. Resta investigar a conexão entre $\varepsilon_{\text{HO}}^T$ e o potencial de ionização dependente da temperatura.

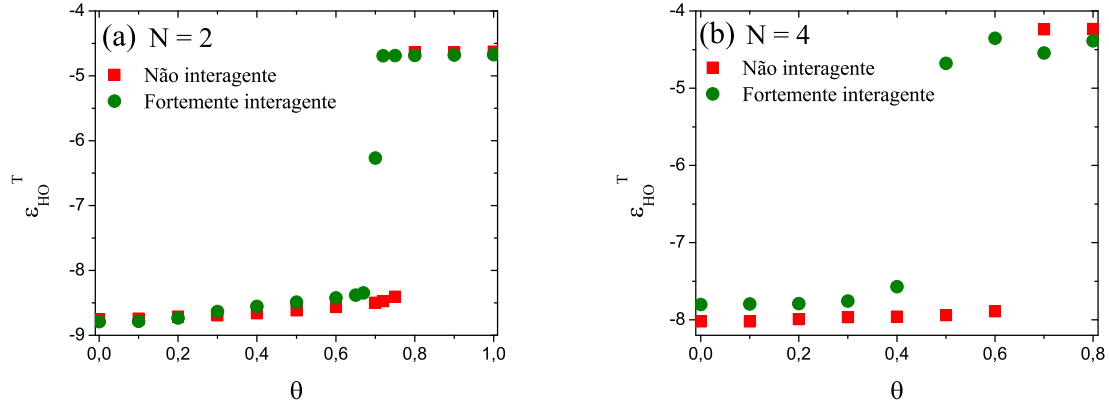


Figura 4.5 – Autovalores mais altamente ocupados não interagentes e fortemente interagentes $\varepsilon_{\text{HO}}^T$, como definido na equação (4.6) e para os mesmos sistemas apresentados nas figuras anteriores.

5 CONCLUSÕES

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma das principais ferramentas utilizadas na descrição da estrutura eletrônica da matéria, com aplicações em diferentes áreas da Física e da Química. A formulação de Kohn-Sham (KS), proposta em 1965, foi essencial para a popularização da DFT, uma vez que tornou possível a obtenção das propriedades de sistemas de muitos corpos interagentes a partir de uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo que incorpora os efeitos de interação. A construção de funcionais de troca e correlação (XC) cada vez mais precisos e novas estratégias de implementação computacional desses funcionais, que ainda os tornem factíveis de utilização nos mais variados sistemas quânticos, é o que tem norteado o desenvolvimento da DFT.

Motivado pelo trabalho de P. Hohenberg e W. Kohn publicado em 1964 (conduzindo ao hoje chamado Teorema de Hohenberg-Kohn), N. David Mermin demonstrou a possibilidade de se expandir os estudos da DFT para sistemas com temperaturas não nulas. Em um paralelo à formulação de KS, a implementação da chamada *Thermal* DFT (thDFT) é feita através do formalismo de Mermin-Kohn-Sham (MKS). Entretanto, a aproximação de temperatura zero (ZTA) é comumente utilizada a fim de tornar os cálculos menos complexos. Essa aproximação desconsidera a contribuição térmica para a energia livre XC, ou seja, o mesmo potencial XC utilizado no formalismo KS é utilizado, fazendo com que a contribuição da temperatura esteja presente explicitamente apenas no cálculo das densidades eletrônicas.

Diante desse contexto, neste trabalho apresentamos um estudo sistemático utilizando sistemas quânticos unidimensionais com diferentes temperaturas $T > 0$ K. Como primeira aplicação, realizamos um cálculo ZTA/LDA para sistemas com $N = 4$ elétrons não polarizados e armadilhados em um poço de potencial, de onde foram obtidos os perfis de densidade, os potenciais externo, de Hartree, de troca e de correlação, assim como a função

de distribuição de Fermi-Dirac. Como segunda aplicação das equações MKS, consideramos os limites exatos de elétrons não e fortemente interagentes, submetidos, novamente, a um poço quântico finito unidimensional para sistemas com $N = 2$ e $N = 4$ elétrons, sendo também obtidos os perfis de densidade e a distribuição de Fermi-Dirac. Em todos os casos foi possível perceber que, conforme a temperatura é incrementada, os elétrons são “espalhados” para a borda do poço, com preenchimento parcial de outros níveis de ocupação, uma vez que a equação (3.8) deixa de ter preenchimento unitário quando $T \neq 0$ K.

Através dos limites exatos, propusemos uma maneira alternativa de implementar a thDFT empregando um formalismo do tipo de Kohn-Sham (ou seja, com $T = 0$ K). Especificamente, introduzimos um potencial efetivo dependente da temperatura – $v_{\text{eff},\sigma}^T[n]$ – que, além da interação eletrônica, pode incorporar os efeitos da temperatura, explicitamente pela introdução de um “potencial da temperatura”, $v_T[n]$, como definido nas equações (4.7), (4.8) e (4.11). Considerando poços de potencial unidimensionais como laboratórios teóricos, fomos capazes de obter um potencial efetivo que reproduz os perfis de densidade não interagentes e fortemente interagentes (inicialmente obtidas pelas tradicionais equações da thDFT). Portanto, provamos (numericamente) que tais perfis de densidade são v -representáveis em um formalismo do tipo de Kohn-Sham para temperaturas nulas.

Curiosamente, os potenciais efetivos $v_{\text{eff},\sigma}^T[n]$ sofrem claras descontinuidades em diferentes temperaturas, em função da interação eletrônica e do número de elétrons. Tais descontinuidades são muito similares às observadas para os potenciais de KS sob $T = 0$ K, tanto DFT e como na versão dependente do tempo (TDDFT). Conseguimos explicitar o potencial de Hartree + troca e correlação (Hxc), bem como o o potencial da temperatura, com uma clara influência de $v_T[n]$ nas descontinuidades mencionadas. Nossa proposta de potencial Hxc, que não depende da temperatura, é exatamente o mesmo que seria empregado em um cálculo de $T = 0$ K, com todos os efeitos de temperatura incorporados por $v_T[n]$ (que, pela equação (4.8), é definido em termos da entropia).

Os autovalores mais altamente ocupados $\varepsilon_{\text{HO}}^T$ também foram analisados, como definido

em nossa equação alternativa (4.6), como função da temperatura. $\varepsilon_{\text{HO}}^T$ também sofrem descontinuidades, com valores constantes quando não nas vizinhanças das temperaturas de salto do potencial $v_{\text{eff},\sigma}^T[n]$. Tal comportamento é muito similar com o que é bem conhecido de acontecer em cálculos de $T = 0$ K quando se lida com os autovalores de Kohn-Sham considerando a variação contínua de número de elétrons (isto é, permitindo N não inteiro).

Com base nos dados expostos, mantido o formalismo de temperatura nula, fica demonstrada a possibilidade de encontrar um potencial efetivo que incorpore os efeitos da temperatura. Como sequência, planejamos estender a investigação a sistemas com um maior número de elétrons, assim como, a outros potenciais externos, como os do tipo Coulombiano. Sem dúvida, o sucesso da abordagem aqui apresentada pode proporcionar um grande avanço metodológico ao formalismo da *Thermal* DFT. Um entendimento mais preciso do papel das descontinuidades de $v_{\text{eff},\sigma}^T[n]$, com atenção específica para $v_T[n]$, bem como $\varepsilon_{\text{HO}}^T$, também é uma tarefa para futuras investigações.

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

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

- 8 PRIBAM-JONES, A.; PITTALIS, S; GROSS, E. K. U.; BURKE, K. Thermal Density Functional Theory in Context. In: GRAZIANI, F. (Ed.); DESJARLAIS, M. P. (Ed.); REDMER, R. (Ed.); TRICKEY, S. B. (Ed.). **Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter**. Switzerland: Springer, 2014. p. 25-60.

- 9 PRIBAM-JONES, A.; BURKE, K. **Connection formulas for thermal density functional theory**. Physical Review B, v. 93, p. 205140, 2016.

- 10 PRIBAM-JONES, A.; GROSS, D. A.; BURKE, K. **DFT: A Theory Full of Holes?**. Annual Review of Physical Chemistry, v. 66, p. 283-304, 2015.
- 11 MILITZER, B.; HUBBARD, W. B. **Ab initio equation of state for hydrogen-helium mixtures with recalibration of the giant-planet mass-radius relation**. The Astrophysical Journal, v. 774, n. 2, p. 148, 2013.
- 12 KNUDSON, M. D.; DESJARLAIS, M. P. **Shock Compression of Quartz to 1.6 TPa: Redefining a Pressure Standard**. Physical Review Letters, v. 103, p. 225501, 2009.
- 13 PRIBAM-JONES, A.; GRABOWSKI, P. E.; BURKE, K. **Thermal Density Functional Theory: Time-Dependent Linear Response and Approximate Functionals from the Fluctuation-Dissipation Theorem**. Physical Review Letters, v. 116, p. 233001, 2016.
- 14 SMITH, J. C.; SAGREDO, F.; BURKE, K. **Warming Up Density Functional Theory**. In: WÓJCIK, M. J. (Ed.); NAKATSUJI, H. (Ed.); KIRTMAN, B. (Ed.); OZAKI, Y. (Ed.). **Frontiers of Quantum Chemistry**. Singapore: Springer, 2017, p. 249-272.
- 15 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. **Zur quantentheorie der molekeln**. Annals of Physics, v. 84, n. 4, p. 457-484, 1927.
- 16 CLAVERIE, P.; DINER, S. **The concept of molecular structure in quantum theory: Interpretation problems**. Israel Journal of Chemistry, v. 19, p. 54, 1980.
- 17 VIEIRA, D. **Estudo das Oscilações de Friedel em Modelos de Metais Unidimensionais**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 18 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.
- 19 MATTSSON, A. E.; SCHULTZ, P. A.; DESJARLAIS, M. P.; MATTSSON, T. R.; LEUNG, K. **Designing meaningful density functional theory calculations in**

- materials science—a primer**. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, v. 13, p. R1-R31, 2005.
- 20 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P; YANG, W. **Challenges For Density Functional Theory**. Chemical Reviews, v. 112, p. 289-320, 2012.
- 21 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.
- 22 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems**. Physical Review B, v. 23, p. 5048, 1981.
- 23 LUNDIN, U.; ERIKSSON, O. **Novel method of self-interaction corrections in density functional calculations**. International Journal of Quantum Chemistry, v. 81, p. 247, 2001.
- 24 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.
- 25 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.
- 26 BENTO, M. E.; VIEIRA, D. **Implementation Strategies for Orbital-dependent Density Functionals**. Brazilian Journal of Physics, v. 46, p. 636-642, 2016.
- 27 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.
- 28 MERMIN, N. D. **Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas**. Physical Review Letters, v. 137, p. 1441, 1965.

- 29 KOHN, W.; VASHISHTA, P. General density functional theory. In: LUNDQVIST, S. (Ed.); MARCH, N. H. (Ed.). **Theory of the Inhomogeneous Electron Gas**. New York: Springer Science+Business Media, 1983, p. 79-147.
- 30 SMITH, J. C.; PRIBAM-JONES, A.; BURKE, K. **Exact thermal density functional theory for a model system: Correlation components and accuracy of the zero-temperature exchange-correlation approximation**. Physical Review B, v. 93, p.245131, 2016.
- 31 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.
- 32 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.
- 33 WANG, J. J.; LI, W.; CHEN, S.; XIANLONG, G.; RONTANI, M.; POLINI, M. **Absence of Wigner molecules in one-dimensional few-fermion systems with short-range interactions**. Physical Review B, v.86, p. 075110, 2012.
- 34 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.
- 35 YUKALOV, V. I.; GIRARDEAU, M. D. **Fermi-Bose mapping for one-dimensional Bose gases**. Physical Review Letters, v. 95, p. 035701, 2005.
- 36 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.
- 37 HELBIG, N.; TOKATLY, I. V.; RUBIO, A. **Exact Kohn-Sham potential of strongly correlated finite systems**. The Journal of Chemical Physics, v. 131, p. 224105, 2009.

- 38 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.
- 39 ENGLISCH, H.; ENGLISCH, R. **Hohenberg-Kohn theorem and non-V-representable densities.** Physica A v. 121, p. 253-268, 1983.
- 40 PERDEW, J.; PARR, R.; LEVY, M.; BALDUZ JR, J. **Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy.** Physical Review Letters, v. 49, p. 1691-1694, 1982.
- 41 MUNDT, M.; KÜMMEL, S. **Derivative Discontinuities in Time-Dependent Density-Functional Theory.** Physical Review Letters, v. 95, p. 203004, 2005
- 42 VIEIRA, D.; CAPELLE, K.; ULLRICH, C. A. **Physical signatures of discontinuities of the time-dependent exchange-correlation potential.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 11, p. 4647-4654, 2009.
- 43 CAPELLE, K.; VIGNALE, G.; ULLRICH, C. A. **Spin gaps and spin-flip energies in density-functional theory.** Physical Review B, v. 81, p. 125114, 2010.
- 44 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.
- 45 JANAK, J. **Proof that $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory.** Physical Review B, v. 18, p. 7165-7168, 1978.

Apêndice A Potencial de troca – interação do tipo Coulomb suavizado

Neste apêndice demonstraremos a expressão do potencial de troca unidimensional para uma interação eletrônica do tipo de Coulomb suavizado, obtido a partir da equação da energia de troca E_X , expressa da seguinte maneira:

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

Tendo como objetivo construir uma aproximação da densidade local (LDA), inicialmente resolveremos o caso homogêneo. Assim, começamos escrevendo os orbitais KS no formato de exponenciais complexas:

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

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

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

teremos:

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

Seguindo a filosofia de uma LDA, consideraremos um caso não polarizado com $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}^*$. Considerando um sistema de dimensões elevadas e, portanto, com níveis de energia muito próximos um do outro, podemos reescrever o somatório na forma de uma integral, por meio da densidade de estados $g(k)$. Assim,

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

*A generalização para casos polarizados daria origem a uma LSDA, com a letra “S” sendo relacionada ao *spin* eletrônico.

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

Para um sistema unidimensional, $g(k)$ é expressa da seguinte maneira:

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

Assim,

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

O número de estados é dado por:

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

Logo,

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

com,

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

Ou seja,

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

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

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

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

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

Logo,

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

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

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

temos

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

Logo,

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

Então:

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

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

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

Mas, $\rho = x - x'$. Portanto, $d\rho = dx$ (para x' fixo). Assim:

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

Ou seja:

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

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

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

Portanto:

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

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

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

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

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

Portanto:

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

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

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

Ou seja:

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

As integrais remanescentes devem ser resolvidas numericamente, em cada passo do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.