

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma das principais ferramentas utilizadas no tratamento de sistemas quânticos de muitos corpos. Em princípio exata, a DFT depende de aproximações para o chamado funcional de troca e correlação (XC). Nesse contexto, o desenvolvimento da DFT tem sido norteado por dois aspectos: (i) a proposição de abordagens cada vez mais precisas para o funcional XC e (ii) a investigação de estratégias de processamento computacional dessas aproximações cujos custos não os tornem inviáveis. Nesse sentido, a implementação computacional dos chamados funcionais orbitais tornou-se um dos grandes desafios modernos para a DFT. Nos casos estáticos, o procedimento exato de se implementar funcionais orbitais é o chamado método do potencial efetivo otimizado (OEP). Em situações envolvendo variações temporais, no contexto da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT), a TDOEP passa a ser a abordagem correta. Porém, tanto OEP como TDOEP são conhecidos pelo elevado custo computacional, fazendo com que até hoje sejam aplicados a um conjunto muito restrito de situações. Por essa razão, é importante o desenvolvimento de aproximações. Neste trabalho, utilizando modelos de sistemas unidimensionais, investigamos estratégias de implementação de funcionais orbitais dependentes do tempo, a fim de contornar ou evitar a utilização da TDOEP.

Orientador: Daniel Vieira

Joinville, 2019

ANO
2019

FLÁVIA P. DE FARIAS GUAREZI |IMPLEMENTAÇÃO DE FUNCIONAIS ORBITAIS NO
CONTEXTO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**IMPLEMENTAÇÃO DE FUNCIONAIS
ORBITAIS NO CONTEXTO DA
TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE DEPENDENTE DO
TEMPO**

FLÁVIA PASSARELA DE FARIAS GUAREZI

JOINVILLE, 2019

FLÁVIA PASSARELA DE FARIAS GUAREZI

**Implementação de funcionais orbitais no contexto da
teoria do funcional da densidade dependente do tempo**

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

Guarezi, Flávia Passarela de Farias

Implementação de funcionais orbitais no contexto da teoria do funcional da densidade dependente do tempo / Flávia Passarela de Farias Guarezi. -- 2019.

104 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 dependente do tempo. 3. Funcionais orbitais da densidade. 4. Métodos de implementação computacional. I. Vieira, Daniel. II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

**Implementação de Funcionais Orbitais no Contexto da Teoria do Funcional da
Densidade Dependente do Tempo**

por

Flávia Passarela de Farias Gwarezi

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRA EM FÍSICA

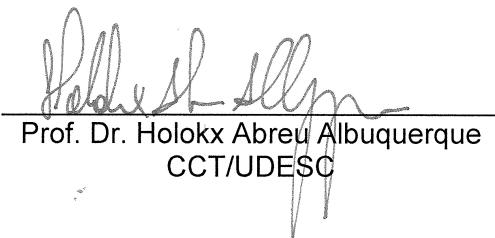
Área de concentração em “Física”
e aprovada em sua forma final pelo

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

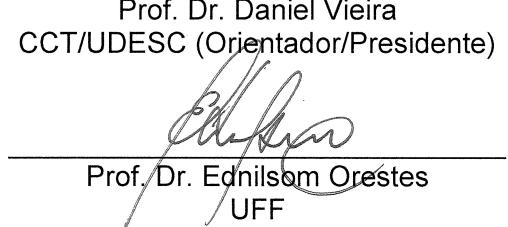
Banca Examinadora:



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



Prof. Dr. Holokx Abreu Albuquerque
CCT/UDESC



Prof. Dr. Ednilson Orestes
UFF

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus pelo dom da vida, por ser minha fonte de busca de força nos momentos de maiores dificuldades e por iluminar meus caminhos para alcançar os objetivos.

Meu muito obrigada a todos os professores(as) que colaboraram com minha formação. Agradeço, principalmente, aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física pelos conhecimentos compartilhados e pelas palavras de apoio nos momentos difíceis durante o curso de mestrado. Em especial, meu mais sincero agradecimento ao meu professor e orientador Daniel Vieira por não medir esforços durante o desenvolvimento da pesquisa, por todo apoio e pela compreensão para comigo durante o período do mestrado.

À minha família, muito obrigada! Agradeço ao meu esposo Dilnei por sempre acreditar em meu potencial, me mostrar que sou capaz e me incentivar a ingressar e concluir o curso de mestrado. Ao meu filho, Arthur, por todo carinho que me depositou e por ser a pessoa a quem eu quero ser o maior motivo de orgulho. Ao Vicente, meu presente de conclusão de mestrado, que mesmo em meu ventre ajudou a me motivar nessa reta final. Acreditem, sem o apoio e carinho de vocês não haveria curso de mestrado, não haveria esse título. Aliás, esse título será nosso!

Aos meus pais, Luiz e Santina, obrigada por se fazerem presentes em minha vida escolar, desde a educação infantil até os dias de hoje, me apoiando a cada passo e mostrando que sempre posso ir além de onde já cheguei. Aos meus segundos pais, Dilnei e Avani, agradeço pelo incentivo e por cuidarem muito bem do meu filho nos períodos em que precisei me dedicar aos estudos. Meus irmãos, obrigada por sempre me apoiarem e pelo zelo que têm por mim.

Aos meus colegas de disciplina e pesquisa do mestrado, obrigada pelo ombro amigo e pelos conhecimentos compartilhados. Agradeço aos meus colegas de laboratório, principalmente ao Mateus, que me auxiliaram durante a pesquisa, particularmente em relação aos desafios relacionados à programação.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo recurso financeiro, provindo dos contribuintes brasileiros, enquanto fiz parte do corpo discente do Mestrado em Física. Agradeço, por fim, todos os mantenedores do Estado de Santa Catarina, responsáveis pela Universidade do Estado de Santa Catarina.

“Do. Or do not. There is no try”

Master Yoda.

Resumo

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma das principais ferramentas utilizadas no tratamento de sistemas quânticos de muitos corpos. Em princípio exata, a DFT depende de aproximações para o chamado funcional de troca e correlação (XC). Nesse contexto, o desenvolvimento da DFT tem sido norteado por dois aspectos: *(i)* a proposição de abordagens cada vez mais precisas para o funcional XC e *(ii)* a investigação de estratégias de processamento computacional dessas aproximações cujos custos não os tornem inviáveis. Nesse sentido, a implementação computacional dos chamados funcionais orbitais tornou-se um dos grandes desafios modernos para a DFT. Nos casos estáticos, o procedimento exato de se implementar funcionais orbitais é o chamado método do potencial efetivo otimizado (OEP). Em situações envolvendo variações temporais, no contexto da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT), a TDOEP passa a ser a abordagem correta. Porém, tanto OEP como TDOEP são conhecidos pelo elevado custo computacional, fazendo com que até hoje sejam aplicados a um conjunto muito restrito de situações. Por essa razão, é importante o desenvolvimento de aproximações. Neste trabalho, utilizando modelos de sistemas unidimensionais, investigamos estratégias de implementação de funcionais orbitais dependentes do tempo, a fim de contornar ou evitar a utilização da TDOEP.

Palavras-chave: *Teoria do funcional da densidade. Teoria do funcional da densidade dependente do tempo. Funcionais orbitais da densidade. Métodos de implementação computacional.*

Abstract

Density functional theory (DFT) is one of the main tools employed in the treatment of quantum many body systems. Exact by construction, DFT depends on approximations to the so-called exchange-correlation functional (XC). In this context, the development of DFT has been guided by two features: *(i)* the proposition of accurate approaches for the XC functional and *(ii)* the investigation of computational processing strategies of these approximations whose costs do not make them unfeasible. In this sense, the computational implementation of orbital functionals has become one of the great modern challenges for DFT. In static cases, the exact procedure of implementing orbital functionals is the so-called optimized effective potential method (OEP). In situations involving temporal variations, in the context of the time-dependent density functional theory (TDDFT), TDOEP becomes the correct approach. However, both OEP and TDOEP are known by their severe computational costs, which makes them to be employed in a very restricted set of situations. For this reason, the development of approximations is important. In this work, using one-dimensional model systems, we investigate strategies for the implementation of time-dependent orbital functionals in order to circumvent or avoid the use of TDOEP.

Keywords: *Density functional theory.* *Time-dependent density functional theory.* *Orbital-dependent density functionals.* *Computational implementation methods.*

Lista de Figuras

Figura 4.3	Comportamento da densidade em determinados instantes de tempo para cada abordagem de implementação quando a profundidade do poço de potencial é reduzida abruptamente de 8,0 u.a. para 2,0 u.a., conforme exposto na Figura 4.2. Os parâmetros de interação exponencial são dados por $A = 7$ e $\kappa = 100$, conforme definidos na Equação (4.3).	61
Figura 4.4	Diferença de cada uma das implementações, representadas nos gráficos da Figura 4.3, em relação à referência TDKLI nos determinados instantes de tempo. As curvas que representam a diferença entre TDKLI e TD\$later (vermelha) e entre TDKLI e TDLSSC (rosa) estão sobrepostas, enquanto apenas em $t = 0$ as curvas de diferença entre TDKLI e TDGAM (azul) e entre TDKLI e TDGSSC (verde) também estão sobrepostas.	62
Figura 4.5	Painel (a): momento de dipolo, calculado via Equação (4.14), vinculado ao potencial externo representado pela Figura 4.2. Painel (b): diferença relativa dos momentos de dipolo em relação a TDKLI. Em ambos os parâmetros de interação exponencial são $A = 7$ e $\kappa = 100$. Os valores entre parênteses representam os erros relativos de cada abordagem em relação a TDKLI, obtidos a partir da Equação (4.16) e calculados no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 250$ u.a.. As curvas vermelhas e rosas estão sobrepostas.	63
Figura 4.6	Análogo à Figura 4.3, porém com os parâmetros de interação $A = 14$ e $\kappa = 100$	64
Figura 4.7	Análogo à Figura 4.4, porém com parâmetros de interação $A = 14$ e $\kappa = 100$ e apenas as curvas vermelha e rosa estão sobrepostas.	65
Figura 4.8	Similar à Figura 4.5, porém, com parâmetros de interação dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$. As curvas em vermelho e rosa se sobrepõem.	66
Figura 4.9	Desvios vinculados aos gráficos das Figuras 4.4 e 4.7, respectivamente, calculados a partir da Equação (4.15). Os pontos que representam TD\$later e TDLSSC estão sobrepostos. Os valores entre parênteses são os erros médios calculados via média aritmética simples dos valores apresentados. As linhas traçadas funcionam como um guia para os olhos, não apresentando significado físico.	66

Figura 4.10 A profundidade do poço, que inicialmente é igual a 8,0 u.a., passa a ser reduzida a cada instante de tempo até que em $t = 50$ u.a. seja igual a 2,0 u.a.	67
Figura 4.11 Análise análoga aos gráficos da Figura 4.3, porém vinculada ao sistema em que um poço de potencial tem sua profundidade reduzida lentamente de 8,0 u.a. até 2,0 u.a., Figura 4.10, quando os fatores de interação exponencial são dados por $A = 7$ e $\kappa = 100$	68
Figura 4.12 Análogo aos gráficos da Figura 4.4, no entanto, vinculado aos dados dos gráficos da Figura 4.11.	69
Figura 4.13 Análogo à Figura 4.5, porém, vinculado ao potencial externo cuja profundidade do poço é reduzida lentamente, conforme Figura 4.10. Parâmetros de interação exponencial iguais a $A = 7$ e $\kappa = 100$. Entretanto, os valores entre parênteses são os erros relativos calculados em um intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 50$ u.a.. As curvas representadas pelas cores vermelho e rosa se sobrepõem.	70
Figura 4.14 Análogo à Figura 4.11. No entanto os parâmetros de interação são dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$	71
Figura 4.15 Mesma análise da Figura 4.12. Entretanto, apenas as curvas vermelha e rosa estão sobrepostas.	72
Figura 4.16 Análogo à Figura 4.13, porém os parâmetros de interação exponencial iguais a $A = 14$ e $\kappa = 100$. As curvas em vermelho e rosa se encontram sobrepostas.	73
Figura 4.17 Análogo à analise da Figura 4.9, porém vinculados os gráficos presentes nas Figuras 4.12 e 4.15, respectivamente.	73
Figura 4.18 Em um poço de potencial, inicialmente simples, passa a se formar uma estreita barreira central que aumenta gradativamente até que sua altura seja igual à profundidade do poço.	73
Figura 4.19 Gráficos cuja análise é análoga aos da Figura 4.3, entretanto submetido ao potencial externo apresentado na Figura 4.18, com os fatores de interação exponencial sendo dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$	74
Figura 4.20 Similar à análise da Figura 4.4, porém vinculado à imagem 4.19.	75

Figura 4.21 Análogo à Figura 4.5, porém, vinculado ao potencial externo da Figura 4.18.	76
Os parâmetros de interação exponencial são dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$ e as curvas em vermelho e rosa se encontram sobrepostas.	76
Figura 4.22 Análogo à analise da Figura 4.9, porém vinculado aos gráficos presentes na Figura 4.20.	76
Figura 4.23 Poço duplo, inicialmente separado para uma distância igual a 0,2 u.a., se distancia gradativamente até que, em $t = 250$ u.a., atinja uma separação máxima igual a 5,0 u.a..	77
Figura 4.24 Comportamento da densidade para o potencial externo da Figura 4.23, com parâmetros de interação exponencial $A = 14$ e $\kappa = 100$	78
Figura 4.25 Diferença das implementações em relação a TDKLI, associada aos gráficos da Figura 4.24. Similar aos casos anteriores, as curvas descritas pelas cores vermelho e rosa estão sobrepostas em todos os instantes de tempo apresentadas, bem como as curvas em azul e verde no último instante de tempo.	79
Figura 4.26 Painel (a): momento de dipolo associado ao sistema cujo poço duplo se dissocia ao longo de tempo, Figura 4.23, calculado via Equação (4.14). Painel (b): diferença do momento de dipolo de cada abordagem em relação a TDKLI. Os parâmetros de interação exponencial são dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$ e as curvas em vermelho e rosa apresentam-se sobrepostas. Os valores entre parênteses representam os erros relativos de cada implemetanção em relação a TDKLI calculados via Equação (4.16) no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 250$ u.a..	80
Figura 4.27 Erros percentuais das aproximações em relação a TDKLI, vinculados aos gráficos da Figura 4.25. Os valores entre parêteses se referem aos erros médios calculados a partir da média aritmética dos valores obtidos. As linhas traçadas funcionam como um guia para os olhos, não apresentando significado físico	80
Figura 4.28 Poço duplo que, para $t > 0$, oscila de acordo com a equação $\alpha = \cos^2(\omega t)$, com $\omega = 10$	81

Figura 4.29 Análogo à análise da Figura 4.24, vinculado ao poço duplo que oscila, Figura 4.28, também com parâmetros de interação exponencial $A = 14$ e $\kappa = 100$	82
Figura 4.30 Similar aos gráficos da Figura 4.25, entretanto associada aos gráficos da Figura 4.29.	83
Figura 4.31 Análogo à analise da Figura 4.26, porém, associada ao potencial externo representado pelo poço duplo que oscila, Figura 4.28. As curvas em vermelho e rosa se sobrepõem.	84
Figura 4.32 Painel (a): número de elétrons ao longo do tempo de oscilação dos poços. Painel (b): a diferença do número de elétrons entre TDKLI e as demais abordagens de implementação.	84
Figura 4.33 Análogo à analise da Figura 4.27. Porém, vinculado aos gráficos da Figura 4.30.	84
Figura 4.34 Modelo de molécula de lítio unidimensional ($N = 6$), cujos núcleos estão separados inicialmente por uma distância igual a 0,2 u.a., se dissocia lentamente a cada instante de tempo até que, em $t = 250$ u.a., a separação nuclear seja igual a 10,0 u.a..	85
Figura 4.35 densidade eletrônica associada à dissociação do modelo 1D de molécula de lítio, vinculado ao potencial externo nuclear da Figura 4.34. Os parâmetros de interação são $A = 1,071295$ e $\kappa = 0,419227$	86
Figura 4.36 Diferença das implementações em relação a TDKLI, associada aos gráficos da Figura 4.35.	87
Figura 4.37 Painel (a): momento de dipolo, calculado pela Equação (4.14), de cada abordagem durante a dissociação molecular, Figura 4.34. Painel (b): diferença do momento de dipolo entre as implementações e TDKLI. Os valores entre parênteses representam os erros relativos, calculados via Equação (4.16), no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 250$ u.a.. Os parâmetros de interação são dados por $A = 1,071295$ e $\kappa = 0,419227$	88

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	21
2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	25
2.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	25
2.2	TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN	27
2.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	29
2.4	APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA)	32
2.5	CORREÇÕES DE AUTO-INTERAÇÃO	33
2.6	O MÉTODO DO POTENCIAL EFETIVO OTIMIZADO (OEP) E SUAS SIMPLIFICAÇÕES	36
2.7	AUTOCONSISTÊNCIA ESCALONADA	38
3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO (TDDFT)	41
3.1	TEOREMA DE RUNGE-GROSS	42
3.2	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM DEPENDENTES DO TEMPO	43
3.3	O FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO	45
3.4	PROPAGAÇÃO DE TEMPO NUMÉRICA	47
3.4.1	O algoritmo de Crank-Nicholson	48
3.5	CONDIÇÃO DE CONTORNO DE ABSORÇÃO	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	O POTENCIAL DE INTERAÇÃO	53
4.2	ABORDAGENS DE IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	55
4.3	ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ABORDAGENS DE IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	57

4.3.1	Poço de potencial	58
4.3.2	Poço duplo	67
4.3.3	Modelo de molécula de lítio	74
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	89
REFERÊNCIAS		93
APÊNDICE		99
A	Dedução da Equação OEP	99

1 INTRODUÇÃO

Desde a sua formulação, a partir das publicações de 1964 e 1965, a teoria do funcional da densidade (DFT) (1, 2, 3, 4, 5, 6) se tornou uma das ferramentas mais utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica, com diversas aplicações na física e química*. A partir do chamado Teorema de Hohenberg-Kohn (1), a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ pode ser utilizada como variável chave, contornando, assim, a utilização de funções de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ na descrição de sistemas quânticos de muitos corpos. Também, via formalismo de Kohn-Sham (KS) da DFT (2), o emprego da Equação de Schrödinger de muitos corpos é contornado a partir da utilização de uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo, ou potencial de KS, responsável por incorporar todos os efeitos de interação clássicos e quânticos (7). Nesse contexto, apesar de ser formalmente exata, o êxito da DFT depende de aproximações precisas para o chamado funcional de troca e correlação (XC), que compõe os potenciais de KS, em concomitância com o desenvolvimento de métodos de implementação computacional desses funcionais.

Em 1984, E. Runge e H. Gross provaram, via Teorema de Runge-Gross (8), que o formalismo da DFT pode ser aplicado a sistemas quânticos de muitos corpos também dependentes do tempo, dando origem à teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT). Ou seja, assim como na abordagem de KS, a Equação de Schrödinger de muitos corpos dependente do tempo (TDSE) pode ser substituída por uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$, que, em princípio, é capaz de gerar a mesma densidade que obteríamos caso resolvêssemos a Equação TDSE. No entanto, assim como no caso estático, aproximações são necessárias para o potencial efetivo, particularmente para o termo de troca e correlação – que não é exatamente conhecido.

*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.

A TDDFT associada ao formalismo de Kohn-Sham tem sido aplicada a uma vasta variedade de fenômenos, o que motiva nosso interesse pela busca por resultados que possam ser acrescentados às ferramentas utilizadas na teoria, otimizando seu custo computacional. A TDDFT vem se destacando como um dos métodos computacionais de maior sucesso para a obtenção de espectros de excitação eletrônica. Como exemplo de aplicações podemos citar a resposta linear, excitações duplas, limiares de segunda ionização, respostas ópticas e *gaps* em sólidos, assim como transporte através de moléculas (9, 10).

A exemplo do que ocorre com a DFT, na TDDFT as aproximações para o funcional XC podem depender explicitamente dos orbitais provenientes da Equação de KS, dando origem aos chamados funcionais orbitais da densidade. Tais funcionais são de extrema importância para o desenvolvimento de ambas as teorias, porém, acarretam em um incremento do custo computacional. Portanto, ainda que formalmente exata, a TDDFT enfrenta desafios similares aos da DFT. O procedimento exato para implementar computacionalmente os funcionais orbitais na DFT – via formalismo de Kohn-Sham – é o chamado método do potencial efetivo otimizado (OEP) (11, 12, 13), enquanto no contexto da TDDFT temos o equivalente denominado TDOEP (14). Considerando o elevado custo computacional de ambos os métodos, torna-se importante a investigação de estratégias que simplifiquem ou até mesmo evitem suas utilizações sem, no entanto, abdicar da precisão que seus resultados fornecem. Assim, abordagens que aproximam o método OEP foram desenvolvidas ao longo das últimas décadas. Entre elas, podemos citar a desenvolvida por Krieger, Li e Iafrate (KLI), além das aproximações de Slater e GAM (11, 15, 16). Mais recentemente, surgiram propostas de métodos de escalonamento – GSSC e LSSC – que evitam a utilização da OEP (17, 18, 19) por completo. Nesse sentido, podemos antecipar o principal objetivo deste trabalho: efetuar análises sistemáticas de comparação entre diferentes abordagens que visem contornar o emprego do método TDOEP.

Especificamente, utilizaremos modelos de sistemas unidimensionais (1D) como laboratórios teóricos, motivados, sobretudo, pela simplificação computacional. Por exemplo, a diagonalização matricial pode ser implementada diretamente, sem a necessidade de utilizar funções de base, tratando-se, portanto, de um problema de autovetores e autovalores.

É conveniente destacar que, recentemente, sistemas 1D têm sido cada vez mais utilizados em situações vinculadas ao desenvolvimento da DFT (20, 21).

Como escolha de funcional orbital, utilizaremos a correção de auto-interação proposta na década de 80 por J. P. Perdew e A. Zunger, a chamada PZSIC (22). A maioria dos funcionais da densidade utilizados na DFT e TDDFT são incorretos quando aplicados a sistemas monoelétrônicos, incluindo uma interação espúria entre os elétrons. Trata-se do chamado erro de auto-interação (SIE). Por isso, nas últimas décadas correções de auto-interação foram propostas, sendo a PZSIC a mais conhecida e utilizada. Inicialmente, implementaremos um cálculo PZSIC estático sob diferentes potenciais externos unidimensionais, via abordagens KLI, Slater, GAM, LSSC e GSSC, obtendo os perfis de densidade eletrônica. Em um segundo momento, submeteremos os potenciais externos a diferentes modificações dependentes do tempo, implementando cálculos TDDFT por meio da chamada aproximação adiabática (23), que, basicamente, consiste em utilizar as equações dos funcionais dos casos estáticos e tomar $(\mathbf{r}) \rightarrow (\mathbf{r}, t)$. A aproximação adiabática ainda é a mais utilizada em cálculos TDDFT. Assim, consideraremos a implementação do funcional PZSIC a partir das abordagens TDKLI, TDSlater, TDGAM, TDGSSC e TDLSSC. É importante destacar que os cálculos estáticos servirão como ponto de partida para a posterior propagação dependente do tempo. Por ser a aproximação mais fiel ao método exato TDOEP, consideraremos neste trabalho a abordagem TDKLI como a referência a ser atingida. Especificamente, a análise dos resultados será obtida a partir da comparação dos perfis de densidade e dos momentos de dipolo de cada implementação em relação aos dados de referência.

Em síntese, esta dissertação encontra-se assim organizada: no capítulo 2 apresentaremos a fundamentação teórica da DFT, discorrendo a respeito dos princípios para o tratamento do problema de muitos corpos e o Teorema de Hohenberg-Kohn, bem como, o formalismo que origina as equações de Kohn-Sham. Ainda nesse capítulo, apresentaremos os funcionais orbitais e os métodos de implementação computacional. No capítulo 3 exporemos os fundamentos da TDDFT, sua analogia com a teoria estática, o funcional XC dependente do tempo e alternativas de implementação computacional. O capítulo 4 é de-

dicado à apresentação dos resultados e discussões. Por fim, no capítulo 5 apresentaremos as conclusões e perspectivas.

2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Proposta em 1964 por W. Kohn e P. Hohenberg, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma alternativa para o tratamento do problema quântico de muitos corpos, tendo se tornado uma das principais ferramentas utilizadas na solução desse problema. Diferente da Equação de Schrödinger, que baseia-se na função de onda de N elétrons e M núcleos, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$, a DFT considera a *densidade eletrônica*, $n(\mathbf{r})$, como variável chave no tratamento do sistema de muitas partículas (1, 2, 3, 4).

Embora seja formalmente exata, a DFT necessita de aproximações em sua aplicação. O fato de não conhecermos exatamente o funcional de troca e correlação (XC) origina os desafios do formalismo: (i) o desenvolvimento de aproximações para o funcional XC mais precisas e (ii) de técnicas computacionais mais eficazes para a implementação numérica dessas aproximações (24).

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A fim de determinar as propriedades de qualquer sistema quântico, independente do tempo e não relativístico, soluciona-se a Equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons e M núcleos, expressa por:

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

sendo que \hat{H} , E e $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ representam, respectivamente, o Hamiltoniano, a energia total e a função de onda de N elétrons e M núcleos do sistema. Em razão da matéria consistir em interações coulombianas de núcleos e elétrons entre si, o Hamiltoniano completo (não relativístico) é dado por

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

sendo a massa e carga dos núcleos representadas por m_Z e Z , respectivamente, enquanto a massa e carga dos elétrons são dadas por m_e e e . Os termos da Equação (2.2) descrevem respectivamente: a energia cinética dos núcleos, energia cinética dos elétrons, interação núcleo-núcleo, interação elétron-núcleo e, por fim, interação elétron-elétron. A despeito de os termos do Hamiltoniano serem, em princípio, conhecidos, a Equação de Schrödinger (2.1) é inviável de ser solucionada devido ao elevado número de graus de liberdade e, consequentemente, ao elevado custo computacional. Posto isso, para solucionar o problema quântico de muitos corpos de um modo mais viável, faz-se necessário encontrar boas aproximações para a função de onda, Ψ , e/ou para o Hamiltoniano (2.2).

A primeira aproximação, referenciada a Born e Oppenheimer (25), considera a possibilidade do movimento dos núcleos ser desacoplado do movimento dos elétrons, exibindo dinâmicas diferenciadas: as massas dos núcleos são da ordem de, aproximadamente, 10^3 a 10^5 vezes maiores que a massa dos elétrons. Por esse motivo, diante da dinâmica eletrônica, os núcleos podem ser considerados estáticos com os elétrons se movendo em um potencial externo originado pelos núcleos. Ao aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano completo de muitos corpos (2.2) se reduz a um Hamiltoniano fundamentalmente eletrônico:

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

somado as parcelas referentes ao movimento dos núcleos, as quais não serão abordadas nesse trabalho. Mesmo que o Hamiltoniano utilizado seja o essencialmente eletrônico (2.3), resolver a Equação de Schrödinger ainda é uma tarefa extremamente complexa,

uma vez que a função de onda é composta por $3N$ variáveis. Desse modo, tem-se buscado constantemente abordagens para a resolução do problema quântico de muitos elétrons desde que a mecânica quântica ondulatória foi fundada. Nas próximas seções discutiremos uma das principais ferramentas desenvolvidas: a DFT. Com o intuito de simplificar a notação, neste trabalho adotaremos unidades atômicas:

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

2.2 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

O *Teorema de Hohenberg-Kohn*, conforme o artigo original de 1964 (1), estabelece que a *densidade eletrônica* pode ser utilizada como variável chave para caracterizar o problema quântico de muitos elétrons, sendo essa a essência da DFT. Hohenberg e Kohn consideraram um sistema, descrito pelo seguinte Hamiltoniano \hat{H} não relativístico, contendo N elétrons

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

sendo que \hat{T} corresponde ao operador energia cinética, \hat{U}_{ee} representa o operador de interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} é o potencial externo. A partir do princípio variacional, temos

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

em que E_0 é a energia do estado fundamental .

Com o propósito de demonstrar que a densidade, $n(\mathbf{r})$, caracteriza completamente o sistema, Hohenberg e Kohn sugeriram dois potenciais distintos, os quais se diferenciavam por mais de uma constante, $\hat{V}_{ext,1}$ e $\hat{V}_{ext,2}$, associados às funções de onda Ψ_1 e Ψ_2 , respectivamente, de tal forma que:

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

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

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

$$E_0^{(1)} < \langle \Psi_2 | \hat{H}^{(2)} + \hat{V}_{ext,1} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle, \quad (2.10)$$

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \langle \Psi_2 | \hat{V}_{ext,1} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle, \quad (2.11)$$

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int d^3(\mathbf{r}) n_2 \left[\hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.12)$$

Refazendo os mesmos procedimentos, porém para encontrar $E_0^{(2)}$, teremos que:

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_2 | \hat{H}^{(2)} | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}^{(2)} | \Psi_1 \rangle \quad (2.13)$$

e

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int d^3(\mathbf{r}) n_1(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.14)$$

Ao somar as equações (2.12) e (2.14), obtem-se:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < \int d^3(\mathbf{r}) [n_2(\mathbf{r}) - n_1(\mathbf{r})] \left[\hat{V}_{ext,1}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,2}(\mathbf{r}) \right] + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}. \quad (2.15)$$

Ao considerar $n_1(\mathbf{r}) = n_2(\mathbf{r})$, tem-se:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \Rightarrow \text{inconsistente!} \quad (2.16)$$

Ou seja, a inconsistência obtida anteriormente é reflexo da imposição de que $V_{ext,1}$ e $V_{ext,2}$, distintos por mais de uma constante, produzam a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Posto isso, associamos que caso Ψ_1 seja diferente de Ψ_2 , n_1 é, obrigatoriamente, diferente de n_2 . Para mais, prova-se aquilo que Teorema de Hohenberg-Kohn expressa: a densidade $n(\mathbf{r})$ caracteriza completamente um sistema quântico e está diretamente vinculada a apenas um potencial externo. Assim,

$$V_{ext,1}(\mathbf{r}) \xleftrightarrow{\Psi_1(\mathbf{r})} n_1(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

e

$$V_{\text{ext},2}(\mathbf{r}) \xrightleftharpoons{\Psi_2(\mathbf{r})} n_2(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Logo, se $n(\mathbf{r})$ determina $\Psi(\mathbf{r})$, então $\Psi(\mathbf{r})$ é um funcional de $n(\mathbf{r})$. Ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi[n(\mathbf{r})]. \quad (2.19)$$

Hohenberg e Kohn provaram que a densidade eletrônica pode ser utilizada como variável chave para descrever um sistema. Na próxima seção, discutiremos a proposta feita por Walter Kohn e Lu Jeu Sham em 1965 (2), a fim de implementar numericamente a DFT: substituir um sistema de partículas interagentes por um sistema de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo que incorpore os efeitos da interação.

2.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Seja um sistema de partículas não interagentes (NI) submetido a um potencial efetivo. A Equação de Schrödinger correspondente será:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff},\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma}^{\text{NI}} \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

com a densidade eletrônica expressa por:

$$n^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.21)$$

$f_{k\sigma}$ representa o número de ocupação do orbital $k\sigma$, podendo ter como número de preenchimento $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$, estando de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e indicando as orientações possíveis de spin $\{\uparrow, \downarrow\}$.

Seja agora um sistema eletrônico interagente, em que a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = T[n] + U_{\text{ee}}[n] + V_{\text{ext}}[n], \quad (2.22)$$

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_x[n] + (T[n] - T_s[n] + U_{ee}[n] - E_H[n] - E_x[n]) + V_{ext}[n], \quad (2.23)$$

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_x[n] + E_c[n] + V_{ext}[n], \quad (2.24)$$

sendo $T_s[n]$ o termo de energia cinética de elétrons não interagentes, $E_H[n]$ a energia de Hartree e $E_x[n]$ a energia de troca. $E_c[n]$, por sua vez, representa a energia de correlação, termo este que inclui as correções para as aproximações empreendidas nas energias cinética e de interação. Comumente, agrupa-se os termos das energias de troca e correlação, tornando-os um único funcional, chamado de funcional de troca e correlação (XC):

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (2.25)$$

Com o intuito de determinar a distribuição da densidade do estado fundamental, Kohn e Sham sugeriram a minimização da equação da energia total. Assim, procedendo a minimização funcional associada ao número total de elétrons $N = \int n(\mathbf{r}) d^3r$, temos:

$$\frac{\delta (E[n] - \mu N)}{\delta n(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.26)$$

com μ sendo um multiplicador de Lagrange. Logo:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}[n](\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.27)$$

já que $V_{ext}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}[n](\mathbf{r}) d^3r$. Entretanto, para o sistema de partículas não interagentes:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{eff,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.28)$$

Igualando as equações (2.27) e (2.28), obteremos o potencial efetivo, expresso por:

$$v_{eff,\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) + v_{ext}[n](\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

com

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de Hartree} \quad (2.30)$$

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de troca e correlação} \quad (2.31)$$

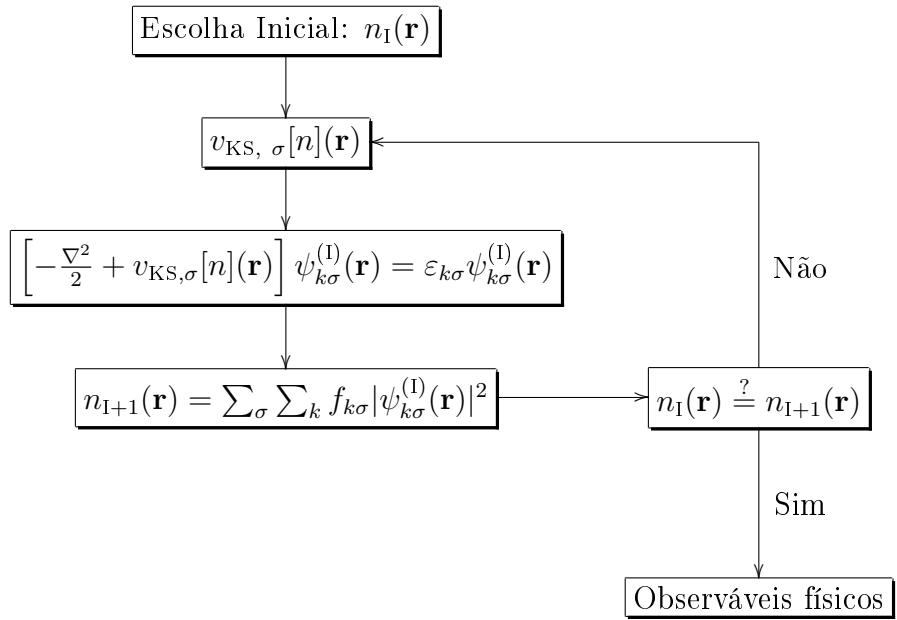
Por fim, ao substituir o potencial efetivo na Equação (2.20), obtemos as **equações de Kohn-Sham** (2):

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS,\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

$$v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.34)$$

Posto isso, conhecemos a possibilidade de, a partir da equação para um sistema de partículas não interagentes, obter a densidade eletrônica para o estado fundamental equivalente àquela obtida via solução da Equação de Schrödinger para o sistema de partículas interagentes. Conforme apresentado a seguir, o esquema de Kohn-Sham é solucionado via ciclo de autoconsistência:



O ciclo é solucionado da seguinte maneira: inicialmente, um valor de teste é escolhido para a densidade; a seguir, calcula-se o potencial efetivo via Equação (2.33), cujo resultado é substituído em (2.32), recalculando, posteriormente, o valor da densidade $n(\mathbf{r})$ via Equação (2.34). Na sequência, o valor obtido para a densidade é comparado com aquele da escolha inicial. Caso os valores atinjam um valor de convergência, as propriedades do sistema podem ser analisadas. Caso contrário, o ciclo se repete até que a condição de convergência escolhida seja obtida. Embora o formalismo DFT seja, em princípio, exato, conforme citado anteriormente, o fato de não conhecermos exatamente o potencial XC torna necessário o desenvolvimento de aproximações precisas, bem como técnicas computacionais para implementá-las numericamente. Entre as aproximações mais utilizadas para o funcional XC podemos citar a *aproximação da densidade local* (LDA), cujo formalismo

será descrito na próxima seção.

2.4 APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA)

Durante a história do desenvolvimento da DFT, diferentes classes de aproximações foram elaboradas para o funcional XC. A mais simples entre elas foi proposta no ano de 1964, por Hohenberg e Kohn (1), é a conhecida *aproximação da densidade local*, ou (LDA). Sistematicamente, temos que

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int e_{\text{xc}}^{\text{Hom}}[n] \Big|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r, \quad (2.35)$$

sendo que $e_{\text{xc}}^{\text{Hom}}[n]$ define a energia de troca e correlação por volume de um sistema homogêneo com densidade n . Isto é, utilizamos para um sistema não homogêneo uma aproximação cuja densidade de partículas, ponto-a-ponto, é a aquela que representa um sistema homogêneo, conforme pode ser visualizado na Figura 2.1. Embora simples, a LDA proporcionou, ao longo da história, bons resultados para sistemas não homogêneos.

Apesar do sucesso com muitos dos resultados obtidos aplicando a LDA, essa abordagem falha ao descrever ao menos dois dos vínculos exatos que devem ser satisfeitos: o esperado decaimento assintótico $-1/r$ de $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ é substituído por um decaimento exponencial; em se tratando de sistemas monoelettrônicos (com $N = 1$ elétron) a LDA prevê a existência de uma interação espúria, comumente chamada de erro de auto-interação (19).

Aproximação da Densidade Local - LDA

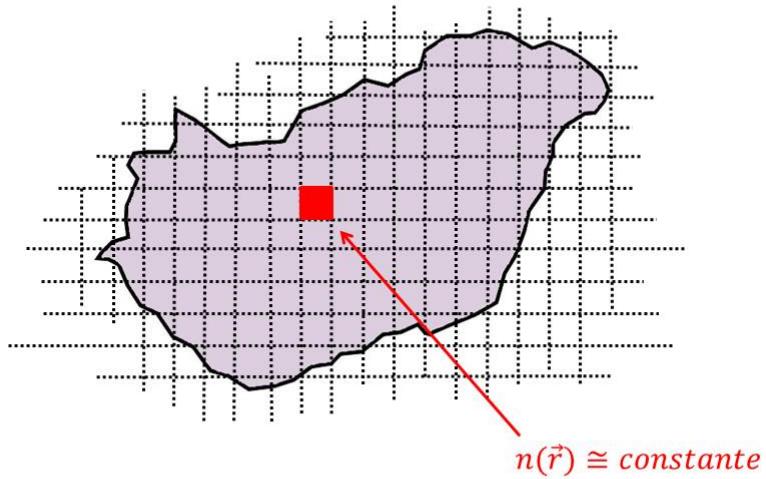


Figura 2.1 – Representação esquemática da aproximação da densidade local.

2.5 CORREÇÕES DE AUTO-INTERAÇÃO

Em sistemas que contém apenas um elétron ($N = 1$), sabe-se que a interação eletrônica V_{ee} deve, obrigatoriamente, ser nula, em razão de um elétron não poder interagir com ele próprio. Entretanto, embora seja vantajoso e conveniente utilizar a densidade eletrônica e não as funções de onda como variável chave, garantir uma contribuição de interação nula para sistemas monoelétrônicos é uma das tarefas mais difíceis de serem cumpridas por qualquer funcional da densidade, dando origem ao chamado erro de auto-interação (SIE). A fim de corrigir o SIE, ao longo da história surgiram as *correções de auto-interação* (SIC), conforme descreveremos na sequência.

Fermi e Amaldi apresentaram a primeira SIC, (FASIC) (26), expressa por:

$$V_{ee}^{\text{FA}}[n] = \left(1 - \frac{1}{N}\right) E_{\text{H}}[n], \quad (2.36)$$

assegurando que $V_{ee} = 0$ para $N = 1$. No entanto, o fato de depender de N , uma grandeza integrada, no denominador, torna a FASIC inconsistente em tamanho. Sejam dois sistemas,

A e B, no limite de separação infinita, deveríamos ter

$$V_{ee}[n_A + n_B] = V_{ee}[n_A] + V_{ee}[n_B]. \quad (2.37)$$

Entretanto, o que temos é:

$$\begin{aligned} V_{ee}^{\text{FA}}[n_A + n_B] &= \left(1 - \frac{1}{N_A + N_B}\right) E_H[n_A + n_B] \\ &= \left(1 - \frac{1}{N_A + N_B}\right) (E_H[n_A] + E_H[n_B]) \\ &\neq \left(1 - \frac{1}{N_A}\right) E_H[n_A] + \left(1 - \frac{1}{N_B}\right) E_H[n_B], \end{aligned} \quad (2.38)$$

mostrando um problema conceitual da correção de auto-interação proposta por Fermi e Amaldi. Nos cálculos apresentados neste trabalho, a FASIC não será considerada.

Em busca de uma correção mais precisa para o problema de auto-interação, em 1981 Perdew e Zunger (22) propuseram um modelo que utiliza um vínculo exato referente aos funcionais da densidade, modelo esse que se tornou o mais conhecido e implementado. A partir das definições dos termos de troca e correlação, tem-se:

$$E_x[n] = \langle \psi_n^{min} | \hat{V}_{ee} | \psi_n^{min} \rangle - E_H[n], \quad (2.39)$$

e

$$E_c[n] = \langle \Psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{min} \rangle - \langle \psi_n^{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_n^{min} \rangle, \quad (2.40)$$

sendo que ψ_n^{min} e Ψ_n^{min} representam, respectivamente, os orbitais Kohn-Sham e as funções de onda do sistema de muitos corpos, que originam a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e minimizam $\langle \hat{T} + V_{\text{ext}} \rangle$ e $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} + V_{\text{ext}} \rangle$. Perante apenas um elétron, temos que $\hat{V}_{ee} \equiv 0$, levando a

$$E_x[n^{(1)}] = -E_H[n^{(1)}] \quad (2.41)$$

e

$$E_c[n^{(1)}] = 0 \quad (2.42)$$

dado que

$$\langle \Psi_{n^{(1)}}^{min} | \hat{T} | \Psi_{n^{(1)}}^{min} \rangle = \langle \psi_{n^{(1)}}^{min} | \hat{T} | \psi_{n^{(1)}}^{min} \rangle, \quad (2.43)$$

em que $n^{(1)}(\mathbf{r})$ simboliza a densidade eletrônica de um sistema que contém apenas um elétron, obtida via Equação (2.34) e reescrita como

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = n_{k\sigma}(\mathbf{r}) = |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.44)$$

Portanto, um funcional hipoteticamente exato deve atender a seguinte igualdade:

$$E_H[n_{k\sigma}] + E_{xc}[n_{k\sigma}] = 0 \quad (2.45)$$

Entretanto, os vínculos (2.41), (2.42) e (2.45) não são satisfeitos pela maioria dos funcionais aproximados. Fundamentado nesse fato, Perdew e Zunger propuseram uma correção de auto-interação (22) expressa por:

$$E_{xc}^{\text{PZSIC}}[n] = E_{xc}^{\text{aprox}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} (E_H[n_{k\sigma}] + E_{xc}^{\text{aprox}}[n_{k\sigma}, 0]), \quad (2.46)$$

que, por sua vez, pode ser aplicada a qualquer funcional de energia aproximado. Em resumo, a correção PZSIC subtrai a contribuição da auto-interação pertinente à densidade $n_{k\sigma}(\mathbf{r})$ para cada orbital, o que garante que os vínculos citados anteriormente sejam satisfeitos para sistemas que contenham um elétron. A correção ainda ocorre separadamente para cada canal de spin, sendo isso indicado pelo número zero no último termo do funcional (19).

Embora tenha sido aplicada com sucesso na correção do erro de auto-interação e reproduza corretamente o decaimento assintótico $-1/r$ do potencial XC, vale ressaltar que o funcional PZSIC não deve ser considerado como a solução para todas as dificuldades da DFT, uma vez que é apenas exato para os sistemas em que $N = 1$. Na literatura, há relatos de casos de sucesso cercados por frustrações com sua implementação (27, 28, 29). Além disso, ainda é um desafio avaliar como ocorre a propagação do SIE, bem definido quando $N = 1$, para casos em que $N > 1$, conduzindo-nos ao chamado erro de auto-interação de muitos elétrons (N-SIE) (30).

Além da FAZIC e PZSIC, existem outras diferentes correções que asseguram a inexistência da auto-repulsão para sistemas de um elétron (31, 32, 33, 34).

2.6 O MÉTODO DO POTENCIAL EFETIVO OTIMIZADO (OEP) E SUAS SIMPLIFICAÇÕES

Além da dependência explícita com a densidade, funcionais mais modernos e a correção de auto-interação PZSIC podem apresentar, explicitamente, dependência com os orbitais KS. Devido ao fato de os orbitais serem também funcionais da densidade, via Teorema de Hohenberg-Kohn, tais abordagens são comumente classificadas como *funcionais implícitos* ou *orbitais* da densidade (11). Com isso, no cálculo variacional que resulta no potencial efetivo da Equação de Kohn-Sham disporemos que

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{orb}}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (2.47)$$

Contudo, a dependência explícita do funcional de energia de troca e correlação com a densidade $n_{\sigma}(\mathbf{r})$ é desconhecida. O procedimento formalmente exato para implementar funcionais orbitais é conhecido por *Optimized Effective Potential* (OEP) ou *Optimized Potential Method* (OPM) (11,12,13), o qual gera um potencial multiplicativo local comum a todos os orbitais. Assim, da Equação (2.47) temos que

$$v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{k}^{N_{\alpha}} \int \left[\frac{\delta E_{xc}^{\text{orb}}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] d^3 r' + c.c. \quad (2.48)$$

que, depois de manipulada matematicamente, conforme descrito no Apêndice A, torna-se a chamada Equação OEP:

$$\sum_{k}^{N_{\sigma}} \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') [f_{k\sigma} v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') - u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}')] G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) d^3 r' + c.c. = 0, \quad (2.49)$$

lembrando que $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$. Também, temos que

$$u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}') = \frac{1}{\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}')} \frac{\delta E_{xc}^{\text{orb}}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}')}, \quad (2.50)$$

e

$$G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{m\sigma}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}}. \quad (2.51)$$

Ao observar a Equação OEP (2.49), verifica-se que o potencial local multiplicativo $v_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}')$ não aparece explicitamente isolado e não há possibilidade de fazê-lo, necessitando, portanto, ser iterado à auto-consistência dentro de cada ciclo auto-consistente formado pelas Equações de Kohn-Sham (2.32), (2.33) e (2.34). Em contrapartida, esse procedimento exige um elevado custo computacional. Nesse sentido, uma das primeiras aproximações para a Equação OEP foi proposta por Krieger, Li e Iafrate (15), a partir de aproximações na Equação (2.51):

$$\begin{aligned} G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &= \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{m\sigma}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{m\sigma}} \\ &\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{m\sigma}(\mathbf{r}') \\ &\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \psi_{m\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{m\sigma}(\mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Substituindo a Equação (2.52) na Equação OEP (2.49), teremos a aproximação KLI:

$$v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \{u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + f_{k\sigma} \bar{v}_{xc,k\sigma}^{KLI}[n] - \bar{u}_{xc,k\sigma}[n]\} + c.c. \quad (2.53)$$

em que

$$\bar{v}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3r', \quad (2.54)$$

e

$$\bar{u}_{xc,k\sigma}[n] = \int \psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}') u_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}') \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (2.55)$$

Mesmo que a aproximação KLI também necessite de um ciclo auto-consistente interno ao ciclo de KS, uma vez que o termo $v_{xc,\sigma}^{KLI}[n](\mathbf{r})$ está presente em ambos os lados da Equação (2.53), essa acarreta em uma redução do custo computacional para a implementação de funcionais orbitais.

Na sequência, uma aproximação adicional pode ser feita na Equação (2.51):

$$G_{KS,k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]. \quad (2.56)$$

Substituindo esse resultado na Equação OEP (2.6), obtemos a aproximação de Slater (11, 16):

$$v_{xc,\sigma}^{Slater}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + c.c. \quad (2.57)$$

Uma segunda interpretação para essa aproximação se dá ao considerar que em média $v_{xc,\sigma}$ e $u_{xc,k\sigma}$ na Equação KLI (2.53) são idênticos, zerando a diferença entre os termos. É importante observar que, diferente das Equações OEP e KLI, Slater não necessita de um cálculo auto-consistente para ser solucionado, uma vez que o termo $v_{xc,\sigma}^{\text{Slater}}[n](\mathbf{r})$ encontra-se apenas no lado esquerdo da igualdade.

Existe ainda uma terceira simplificação para a Equação OEP, tendo que

$$\frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{n_\sigma(\mathbf{r})} = \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{\sum_k f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}, \quad (2.58)$$

a aproximação consiste em considerar que o termo $|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2$ independe do somatório em k , logo, teremos que

$$\frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{n_\sigma(\mathbf{r})} \approx \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 \sum_k f_{k\sigma}} \approx \frac{1}{\sum_k f_{k\sigma}} \approx \frac{1}{N_\sigma}. \quad (2.59)$$

Substituindo (2.59) em (2.57), obtem-se a aproximação de *média global* (GAM) (16):

$$v_{xc,\sigma}^{\text{GAM}}[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2N_\sigma} \sum_k^{N_\sigma} u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r}) + c.c. \quad (2.60)$$

O método OEP e suas simplificações – KLI, Slater e GAM – são gerais e podem ser utilizadas para implementar qualquer funcional orbital, pois em nenhum momento é admitido uma forma específica para o termo $E_{xc}^{\text{orb}}[\{\psi_{m\tau}\}]$. Além disso, é importante destacar que o cálculo da derivada funcional $u_{xc,k\sigma}[n](\mathbf{r})$ em relação aos orbitais se faz necessário em todos os casos até agora discutidos. Entretanto, alguns funcionais mais modernos, como as hiper-GGAs (34) por exemplo, podem apresentar uma considerável complexidade inclusive no cálculo desse termo. Por essa razão, é viável discutir métodos que evitem a OEP e suas simplificações.

2.7 AUTOCONSISTÊNCIA ESCALONADA

Como alternativa para contornar ou evitar a OEP, Cafiero e Gonzales (17) propuseram, em 2005, o método da *autoconsistência escalonada* (SSC), ao verificar que um funcional de

densidade mais simples poderia sevir como aproximação para implementar um funcional mais complexo. Inicialmente, identifica-se a igualdade:

$$E_{\text{xc}}^{\text{B}}[n] = \frac{E_{\text{xc}}^{\text{B}}[n]}{E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n]} E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n] = F[n] E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n], \quad (2.61)$$

sendo que $E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n]$ e $E_{\text{xc}}^{\text{B}}[n]$ caracterizam quaisquer funcionais de troca e correlação, A e B.

Tomando a derivada funcional da Equação (2.61), teremos:

$$\begin{aligned} v_{\text{xc},\sigma}^{\text{B}}[n](\mathbf{r}) &= \frac{1}{E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n]^2} \left\{ \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{B}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n] - E_{\text{xc}}^{\text{B}}[n] \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right\} E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n] \\ &\quad + F[n] \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \\ &= \frac{v_{\text{xc},\sigma}^{\text{B}}[n](\mathbf{r}) E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n] - E_{\text{xc}}^{\text{B}}[n] v_{\text{xc},\sigma}^{\text{A}}[n](\mathbf{r})}{E_{\text{xc}}^{\text{A}}[n]} + F[n] v_{\text{xc},\sigma}^{\text{A}}[n](\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.62)$$

De acordo com Lima et al. (18), desprezando o primeiro termo, obtemos:

$$v_{\text{xc},\sigma}^{\text{B}}[n](\mathbf{r}) \approx v_{\text{xc},\sigma}^{\text{GSSC}}(\mathbf{r}) = F[n] v_{\text{xc},\sigma}^{\text{A}}[n](\mathbf{r}), \quad (2.63)$$

com GSSC representando o *escalonamento global*, uma vez que o termo $F[n]$ é independente da posição sobre a qual atua.

Ao admitir que o funcional mais sofisticado seja o B, o potencial XC $v_{\text{xc},\sigma}^{\text{B}}[n](\mathbf{r})$ pode ser obtido a partir da utilização de um outro potencial mais simples, $v_{\text{xc},\sigma}^{\text{A}}[n](\mathbf{r})$, além do fator de escala $F[n]$ que une ambas as abordagens. Por não haver qualquer especificação, $v_{\text{xc},\sigma}^{\text{A}}[n](\mathbf{r})$ pode ser qualquer potencial, obtido facilmente, proveniente de um funcional explícito da densidade. Possibilitar a aproximação de funcionais sofisticados a partir de funcionais mais simples é a grande virtude do método SSC.

No entanto, o fator de escalonamento, $F[n]$, pode não descrever completamente as diferenças entre $v_{\text{xc},\sigma}^{\text{A}}[n](\mathbf{r})$ e $v_{\text{xc},\sigma}^{\text{B}}[n](\mathbf{r})$ ponto-a-ponto. Por esse motivo, torna-se interessante a inserção um fator de escalonamento local, $f[n]$, escrito como:

$$f[n](\mathbf{r}) = \frac{e_{\text{xc}}^{\text{B}}[n](\mathbf{r})}{e_{\text{xc}}^{\text{A}}[n](\mathbf{r})}, \quad (2.64)$$

em que $e_{\text{xc}}[n](\mathbf{r})$ refere-se à densidade de energia XC por unidade de volume. Com isso, podemos escrever a equação referente ao *escalonamento local* (LSSC) (19), a exemplo da Equação (2.63):

$$v_{\text{xc},\sigma}^{\text{B}}[n](\mathbf{r}) \approx v_{\text{xc},\sigma}^{\text{LSSC}}(\mathbf{r}) = f[n](\mathbf{r}) v_{\text{xc},\sigma}^{\text{A}}[n](\mathbf{r}). \quad (2.65)$$

Em síntese, portanto, apresentamos três abordagens que aproximam o procedimento OEP (KLI, Slater e GAM) e duas que o evitam (GSSC e LSSC). Na sequência, apresentaremos uma discussão a respeito da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT), visando implementar essas cinco abordagens aqui apresentadas diante de dependências temporais.

3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO (TDDFT)

Em situações não estáticas, que envolvam dependência com o tempo, faz-se necessário a utilização da Equação de Schrödinger de muitos corpos dependente do tempo, escrita como:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{H}(t) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (3.1)$$

Neste caso, o operador Hamiltoniano será dado por:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{U}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}}(t), \quad (3.2)$$

em que \hat{T} e \hat{U}_{ee} são os mesmos operadores de energia cinética e interação eletrônica do Hamiltoniano estático (2.5), com um operador potencial externo que depende explicitamente do tempo e é escrito como:

$$\hat{V}_{\text{ext}}(t) = \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j, t). \quad (3.3)$$

Conforme demonstrado na Seção 2.2, o Teorema de Hohenberg-Kohn garante que a densidade eletrônica do estado fundamental determina um único potencial externo a menos de uma constante arbitrária. Passados 20 anos, Runge e Gross (8) provaram que, similarmente ao Teorema de Hohenberg-Kohn, o mapemamento um-por-um também é válido para os casos em que o potencial externo varia com o tempo. Ou seja, assim como ocorre nos sistemas estáticos, a densidade $n(\mathbf{r}, t)$ está vinculada a apenas um potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$.

3.1 TEOREMA DE RUNGE-GROSS

O Teorema de Runge-Gross (8) afirma que se dois sistemas evoluem a partir do mesmo estado inicial $|\Psi_0\rangle = |\Psi(t_0)\rangle$, porém submetidos a dois potenciais distintos $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ e $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$, suas respectivas densidades, $n(\mathbf{r}, t)$ e $n'(\mathbf{r}, t)$, serão diferentes entre si. Tal afirmação é válida se considerarmos que os potenciais diferem entre si por mais de uma função do tempo,

$$v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t) \neq C(t), \quad (3.4)$$

para $t > t_0$. O teorema se aplica para potenciais que podem ser expandidos em Série de Taylor em torno do instante de tempo inicial (t_0) e também pode ser provado por absurdo a partir da densidade de corrente (8, 9, 35, 36). Assim como nos casos independentes do tempo, para o caso dependente do tempo temos que

$$v(\mathbf{r}, t) \xleftrightarrow[\Psi_0 \text{ fixo}]{1:1} n(\mathbf{r}, t), \quad (3.5)$$

conforme descrito na representação esquemática apresentada na Figura 3.1, podemos observar que para cada estado inicial há algumas possíveis evoluções temporais da densidade eletrônica, representados pelos símbolos preenchidos dentro das elipses superiores e inferiores. Posto isso, verificamos que diferentes estados iniciais podem vincular diferentes evoluções de densidade ao mesmo potencial e, por sua vez, vincular a potenciais distintos caso as evoluções sejam iguais. No entanto, observa-se que não é possível duas evoluções distintas, a partir do mesmo estado inicial, conduzir a um único potencial, ou seja, duas linhas da mesma elipse não podem estar ligadas ao mesmo ponto da elipse central, o que nos garante o Teorema de Runge-Gross. A imagem também nos adianta que o formalismo de Kohn-Sham pode ser aplicado aos sistemas cujo potencial externo varia ao longo do tempo, o que será discutido na próxima seção.

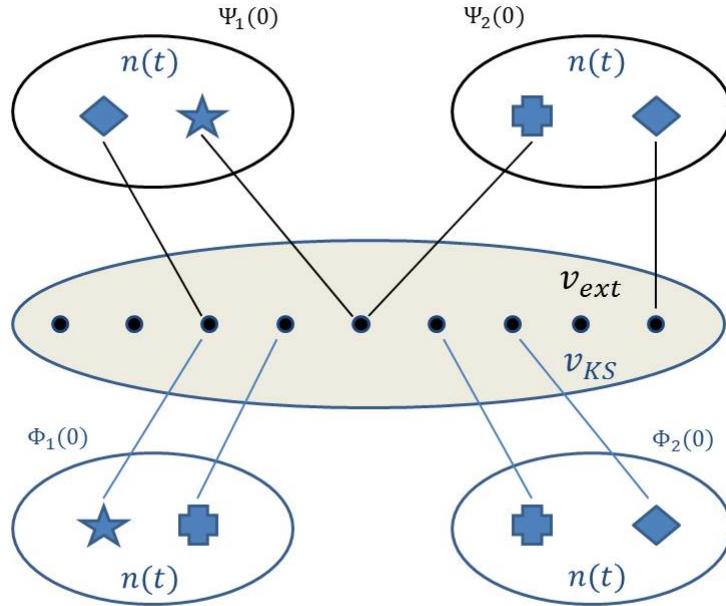


Figura 3.1 – Representação do mapeamento um-por-um densidade-potencial em TDDFT. As elipses superiores (inferiores) contêm as evoluções de densidades dos sistemas interagentes (não interagentes/aplicado o formalismo de Kohn-Sham) evoluindo a partir de um estado inicial definido por cada elipse. O estado inicial $\Phi(0)$ representa o sistema no formalismo de Kohn-Sham compatível com o estado inicial $\Psi(0)$ para o sistema interagente. Figura adaptada da referência (9).

3.2 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM DEPENDENTES DO TEMPO

O Teorema de Runge-Gross garante que um dado potencial está vinculado a apenas uma evolução de densidade para um estado inicial fixo. Indo além, van Leeuwen questionou se uma densidade dependente do tempo de um sistema eletronicamente interagente pode ser reproduzida por um sistema de partículas não interagentes submetido a um potencial efetivo. A resposta foi afirmativa: é possível representar um sistema dinâmico no formalismo de Kohn-Sham, na condição de não apenas o potencial ser expandível em Série de Taylor em torno de t_0 , mas também a densidade, sendo essa última a condição mais restrita (9). Mais detalhes podem ser encontrados na referência (37). Posto isso,

podemos generalizar as equações de Kohn-Sham para a TDDFT. A densidade eletrônica em função da posição e dependente do tempo, $n(\mathbf{r}, t)$, é calculada por:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^N |\varphi_k(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (3.6)$$

sendo que os orbitais $\varphi_k(\mathbf{r}, t)$ satisfazem a equação :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_k(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_k(\mathbf{r}, t). \quad (3.7)$$

Assim como no caso estático, faz-se necessário um potencial efetivo capaz de incorporar todos os efeitos da interação eletrônica, que, por sua vez, é dado por:

$$v_{\text{KS}}[n, \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc}}[n, \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t). \quad (3.8)$$

O conjunto de Equações (3.6), (3.7) e (3.8) estabelece as conhecidas Equações de Kohn-Sham dependentes do tempo (TDKS), as quais formam um ciclo autoconsistente resolvido de maneira similar ao caso estático, conforme representado na Seção 2.3.

Como pode ser observado na Equação (3.8) e na Figura 3.2, o potencial de troca e correlação dependente do tempo é formalmente um funcional dependente da densidade, do estado inicial do sistema interagente, Ψ_0 , e do estado inicial do sistema de Kohn-Sham (não-interagente), Φ_0 . Isso implica que esse funcional retém os efeitos de *memória*, agregando consigo informações a respeito de todos os instantes de tempo $t' < t$.

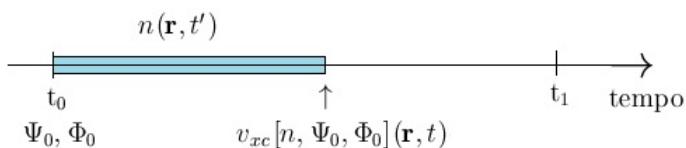


Figura 3.2 – O potencial de troca e correlação em um instante de tempo t depende das densidades nos instantes de tempo $t' \leq t$, assim como dos estados iniciais interagente e não interagente (formalismo de Kohn-Sham). Figura adaptada da referência (35).

A exemplo da DFT, a TDDFT é formalmente exata e as dificuldades enfrentadas encontram-se na necessidade de aproximações para o potencial de troca e correlação dependente do tempo.

3.3 O FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO

Para que seja possível compreender a definição do potencial de troca e correlação dinâmico, deve-se conhecer algumas diferenças entre o problema quântico de muitos corpos estático e dinâmico. No caso estático, pode-se determinar o estado fundamental do sistema a partir da minimização do funcional de energia total

$$E[\phi] = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle. \quad (3.9)$$

Nos sistemas que dependem do tempo, a energia total não é uma grandeza conservada, portanto, não há princípio variacional. Entretanto, há a ação, uma grandeza análoga à energia, definida como

$$A[\phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \phi(t) \rangle, \quad (3.10)$$

sendo $\phi(t)$ a função de onda de muitos corpos. Duas propriedades da ação são obtidas a partir da Equação (3.10): (i) ao realizar a derivada funcional da ação em relação a $\phi^*(t)$ e igualá-la a zero, obtém-se a Equação de Schrödinger dependente do tempo. Com isso, a função $\Psi(t)$ que torna a ação estacionária será a solução da Equação de Schrödinger dependente do tempo. (ii) No ponto de solução, temos sempre que $A[\phi] = 0$. Com base nessas propriedades, afirma-se que a ação é uma quantidade de maior utilidade do que a energia total (19).

Conforme citado anteriormente, a exemplo do potencial XC estático, faz-se necessário o uso de aproximações para o potencial de troca e correlação dependente do tempo. Dentre elas, a primeira e mais comum é conhecida por *aproximação adiabática* (23), a qual consiste em tratar a densidade dependente do tempo em $t = t_1$ como sendo uma densidade do estado fundamental. Ou seja, os cálculos são realizados como sucessivos casos estáticos. Assim, o potencial efetivo KS adiabático, $v_{\text{KS}}^{\text{ad}}[n](\mathbf{r}, t)$ é o potencial local que fornece a densidade $n(\mathbf{r}, t)$ como solução da Equação KS independente do tempo. De

acordo com a filosofia da aproximação adiabática, as equações do formalismo estático são implementadas considerando $(\mathbf{r}) \rightarrow (\mathbf{r}, t)$, inalterando a forma do funcional e relacionando cada instante de tempo com o cálculo do estado fundamental. Para a Equação LDA (2.35), por exemplo, posta sob a ideia de aproximação adiabática, teremos

$$v_{xc,\sigma}^{\text{ALDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \Big|_{n_{\sigma}(\mathbf{r}) \rightarrow n_{\sigma}(\mathbf{r}, t)}, \quad (3.11)$$

sendo a nomenclatura ALDA referente à LDA adiabática. Podemos observar que o funcional $v_{xc,\sigma}^{\text{ALDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$ é estruturado como o funcional estático tomado na densidade instantânea. Consequentemente, a ALDA é uma proximação *local no espaço e tempo*, o que implica no desprezo de qualquer efeito de memória proveniente dos instantes anteriores, $t' < t$. Por manter a mesma estrutura da LDA, a ALDA não satisfaz vínculos importantes como o decaimento assintótico $-1/r$ do potencial XC, além de também sofrer do erro de auto-interação.

No caso de funcionais orbitais dependentes também do tempo, o chamado procedimento TDOEP (14) é o modo formalmente correto de obter um potencial $v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}, t)$ multiplicativo local (independente dos orbitais sobre os quais atua). A Equação TDOEP para o potencial de troca e correlação é expressa por:

$$i \sum_{\sigma}^{N_{\sigma}} \int_{-\infty}^t dt' \int d^3r' [v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}', t') - u_{xc,k\sigma}(\mathbf{r}', t')] \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}', t') K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') + c.c. = 0 \quad (3.12)$$

sendo que

$$K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \sum_{j=1}^{\infty} \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r}, t) \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r}', t') \theta(t - t') \quad (3.13)$$

e

$$u_{xc,k\sigma}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\varphi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} \frac{\delta A^{\text{orb}}[\varphi_{m\tau}(\mathbf{r}, t)]}{\delta \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t)}, \quad (3.14)$$

com $\varphi_{m\tau}(\mathbf{r}, t)$ representando os orbitais dependentes do tempo solução da Equação (3.7) e $K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = 0$ para $t' > t$. Uma particularidade da equação a ser observada refere-se ao efeito de memória: o potencial $v_{xc}^{\text{TDOEP}}(\mathbf{r}, t)$ engloba todos os efeitos temporais no intervalo $[-\infty, t]$.

Embora formalmente correta, implementar a Equação TDOEP acarreta em um custo computacional mais elevado comparado ao caso estático, o que torna conveniente a busca

por aproximações. Assim como feito para a OEP, propõe-se a Equação TDKLI (14), análoga à abordagem KLI, escrita como

$$v_{\text{xc},\sigma}^{\text{TDKLI}}[n](\mathbf{r}, t) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t)|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r}, t)} \{u_{\text{xc},k\sigma}[n](\mathbf{r}, t) + \bar{v}_{\text{xc},k\sigma}^{\text{TDKLI}}[n](t) - \bar{u}_{\text{xc},k\sigma}[n](t)\} + \text{c.c.} \quad (3.15)$$

com

$$\bar{v}_{\text{xc},k\sigma}^{\text{TDKLI}}[n](t) = \int \varphi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}, t) v_{\text{xc},\sigma}^{\text{TDKLI}}[n](\mathbf{r}, t) \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (3.16)$$

e

$$\bar{u}_{\text{xc},k\sigma}[n](t) = \int \varphi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}, t) u_{\text{xc},\sigma}[n](\mathbf{r}, t) \varphi_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (3.17)$$

Ao compararmos as equações TDKLI (3.15) e KLI (2.53), verificamos que ambas possuem a forma funcional idêntica, indicando que a aproximação TDKLI é em si uma aproximação adiabática, ou seja, é como se aplicássemos no procedimento KLI a densidade $n(\mathbf{r}, t)$ instantânea. Com menor custo computacional que a TDOEP, a Equação TD-KLI é considerada uma importante ferramenta na implementação dos funcionais orbitais dependentes do tempo.

3.4 PROPAGAÇÃO DE TEMPO NUMÉRICA

A solução da Equação de Schrödinger dependente do tempo (3.1) pode ser escrita em função do chamado operador evolução temporal (38):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi_0, \quad (3.18)$$

com $\Psi_0 = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t_0)$. Ao atuar sobre o estado inicial Ψ_0 , o operador evolução temporal leva ao estado $\Psi(t)$, tal que $t > t_0$. Duas propriedades desse operador são consideradas muito importantes: (a) a propriedade de composição nos afirma que

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0), \quad t_2 \geq t_1 \geq t_0, \quad (3.19)$$

ou seja, é possível propagar diretamente do instante t_0 para t_2 , ou propagar primeiramente para um instante intermediário, t_1 , e posteriormente para o instante t_2 ; (b) a segunda importante propriedade do operador é a unitariedade:

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = 1 \quad \text{ou} \quad \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0), \quad (3.20)$$

sendo \hat{U}^\dagger o Hermitiano conjugado de \hat{U} . Essa última propriedade garante a conservação da norma da função de onda:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle &= \langle \hat{U}(t, t_0) \Psi_0 | \hat{U}(t, t_0) \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = N. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Nos casos em que o Hamiltoniano independe do tempo, com $\hat{H}(t) = \hat{H}_0$, podemos escrever a seguinte expressão para o operador evolução temporal:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}, \quad (3.22)$$

em que, usualmente, a exponencial de um operador é definida como uma expansão em série do operador no expoente.

Uma vez definido o operador responsável pela evolução temporal, em seguida descreveremos o algoritmo que será utilizado neste trabalho na tarefa de propagar um ciclo autoconsistente TDKS no tempo.

3.4.1 O algoritmo de Crank-Nicholson

Comecemos com a Equação de Schrödinger de uma partícula simples submetida a um potencial externo dependente do tempo,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(t)\psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)\right]\psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.23)$$

sendo que a função de onda inicial $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ representa o estado fundamental associado a $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t_0)$. O potencial externo é considerado estático para $t < t_0$, tornando-se explicitamente dependente do tempo após t_0 .

Agora, discretizemos a variável tempo, $t \rightarrow \tau_j$, e consideremos um intervalo de tempo discreto $\Delta\tau$. O objetivo é propagar a função de onda de um instante τ_j para um próximo passo $\tau_{j+1} = \tau_j + \Delta\tau$, tal que $\psi(\tau_j)$ seja conhecido. Análogo à Equação (3.18), podemos escrever que:

$$\psi(\tau_j + \Delta\tau) = \hat{U}(\tau_j + \Delta\tau, \tau_j)\psi(\tau_j). \quad (3.24)$$

A partir da Equação (3.22), apesar de estarmos diante de uma situação em que o Hamiltoniano depende do tempo, se o intervalo $\Delta\tau$ for suficientemente pequeno, é possível escrever:

$$\hat{U}(\tau_{j+1}, \tau_j) = \hat{U}(\tau_j + \Delta\tau, \tau_j) \approx e^{-i\hat{H}(\tau_j + \Delta\tau/2)\Delta\tau} \equiv e^{-i\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau}, \quad (3.25)$$

ou seja, o potencial externo dependente do tempo evoluído no tempo é aquele tomado no centro entre τ_j e τ_{j+1} . A utilização do ponto médio do potencial é feita devido a exigência da propagação $\tau_j \rightarrow \tau_{j+1}$, seguida pela propagação oposta $\tau_{j+1} \rightarrow \tau_j$, ter de retornar para o estado de origem, ou seja, $\psi(\tau_j) = \hat{U}(\tau_j, \tau_{j+1})\psi(\tau_{j+1}) = \hat{U}(\tau_j, \tau_{j+1})\hat{U}(\tau_{j+1}, \tau_j)\psi(\tau_j)$, implicando em que $\hat{U}(\tau_j, \tau_{j+1})\hat{U}(\tau_{j+1}, \tau_j) = 1$, condição que é satisfeita pela Equação (3.25). Convém destacar que uma escolha mais “óbvia” seria utilizar o potencial no início do passo de propagação, $\hat{U}(\tau_j + \Delta\tau, \tau_j) = e^{-i\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau}$. Contudo, tal escolha implicaria em $\hat{U}(\tau_j, \tau_{j+1})\hat{U}(\tau_{j+1}, \tau_j) = e^{i\hat{H}(\tau_{j+1})\Delta\tau} e^{-i\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau} \neq 1$.

Afim de lidar com a exponencial da Equação (3.25), o chamado agoritmo de Crank-Nicholson (36,38,39) utiliza a seguinte aproximação:

$$e^{-i\hat{H}\Delta\tau} \approx \frac{1 - i\hat{H}\Delta\tau/2}{1 + i\hat{H}\Delta\tau/2}, \quad (3.26)$$

que é correta em segunda ordem de $\Delta\tau^*$ e, satisfazendo a Equação (3.20), é unitário[†]. Substituindo (3.26) e (3.25) em (3.24), tem-se que

$$\left(1 + \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau\right)\psi(\tau_{j+1}) = \left(1 - \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau\right)\psi(\tau_j). \quad (3.27)$$

Logo, isso significa que a solução $\psi(\tau_{j+1})$ é obtida a partir do lado direito da Equação (3.27) que é conhecido invertendo o operador $1 + i\hat{H}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau/2$.

*Perceba que, $(1 - i\hat{H}\Delta\tau/2)(1 + i\hat{H}\Delta\tau/2)^{-1} \approx (1 - i\hat{H}\Delta\tau/2)(1 - i\hat{H}\Delta\tau/2 - (\hat{H}\Delta\tau/2)^2) = (1 - i\hat{H}\Delta\tau - (\hat{H}\Delta\tau)^2/2 + O(\Delta\tau^4))$. Por sua vez, $e^{-i\hat{H}\Delta\tau} \approx 1 - i\hat{H}\Delta\tau - (\hat{H}\Delta\tau)^2/2$.

[†]A escolha mais “óbvia” $e^{-i\hat{H}\Delta\tau} \approx 1 - i\hat{H}\Delta\tau$ não levaria a um operador evolução temporal unitário.

Portanto, da mesma forma que é possível solucionar numericamente a Equação de Schrödinger de partículas não interagentes (3.23) utilizando a propagação com o algoritmo de Crank-Nicholson, a mesma aproximação é viável para a Equação TDKS. Entretanto, existe uma dificuldade adicional ao propagar os orbitais TDKS de um tempo τ_j até τ_{j+1} empregando a Equação (3.27), especificamente, por necessitar do Hamiltoniano TDKS no ponto temporal médio, ou seja, $v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}, \tau_{j+1/2})$. Porém, somente são conhecidas as densidades dependentes do tempo para instantes inferiores a τ_j . Assim, é como se tivéssemos a necessidade de considerar um passo no futuro. No entanto, isso não implica na violação da causalidade. Na verdade, significa que o passo de propagação de τ_j para τ_{j+1} tem de ser realizado com um potencial $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \tau_{j+1/2})$ que seja consistente com os orbitais TDKS tanto em τ_j como em τ_{j+1} , ou seja, é um ciclo autoconsistente que pode ser alcançado através de um procedimento de previsão-correção, conforme descrito na sequência:

- *Passo de previsão:* como um palpite para $\varphi(\tau_{j+1})$, propagamos $\varphi(\tau_j)$ utilizando a Equação de Crank-Nicholson com o Hamiltoniano evoluído no instante de tempo cuja densidade é conhecida (τ_j), em vez de $\tau_{j+1/2}$:

$$\left(1 + \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau\right)\varphi^{(1)}(\tau_{j+1}) = \left(1 - \frac{i}{2}\hat{H}(\tau_j)\Delta\tau\right)\varphi(\tau_j). \quad (3.28)$$

- *n-ésimo passo de correção:* utilizamos os orbitais TDKS $\varphi^{(n)}(\tau_{j+1})$ resultantes do passo de previsão (se $n = 1$) ou passo de correção anterior (se $n > 1$) a fim de obter uma aproximação para a densidade no instante τ_{j+1} . Isso fornece uma aproximação para o Hamiltoniano TDKS em τ_{j+1} , sendo que o Hamiltoniano no ponto médio pode ser obtido por interpolação:

$$\hat{H}^{(n)}(\tau_{j+1/2}) = \frac{1}{2} \left[\hat{H}(\tau_j) + \hat{H}^{(n)}(\tau_{j+1}) \right]. \quad (3.29)$$

Dessa forma, tem-se uma nova equação para os orbitais TDKS:

$$\left(1 + \frac{i}{2}\hat{H}^{(n)}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau\right)\varphi^{(n+1)}(\tau_{j+1}) = \left(1 - \frac{i}{2}\hat{H}^{(n)}(\tau_{j+1/2})\Delta\tau\right)\varphi(\tau_j). \quad (3.30)$$

O passo de correção pode ser repetido o quanto for desejado durante a propagação $\tau_j \rightarrow \tau_{j+1}$. Assim que completa, os passos passam a ser realizados para a proxima propagação: $\tau_{j+1} \rightarrow \tau_{j+2}$, e, assim, sucessivamente, até o instante de tempo final t_1 .

A autoconsistência é alcançada se a densidade $n(\mathbf{r}, t)$ permanece inalterada no intervalo de tempo completo $[t_0, t_1]$, de acordo com uma dada tolerância numérica, sob adição de um outro passo de correção no esquema de propagação.

3.5 CONDIÇÃO DE CONTORNO DE ABSORÇÃO

Há diversas situações práticas de interesse em que sistemas finitos são submetidos a campos externos ocasionando transferência de cargas ou ionização. Nesses casos, a densidade que é inicialmente bem confinada ao sistema em estudo, pode espalhar-se com a excitação, gerando uma norma $N(t) = \int n(\mathbf{r}, t) d^3r$ que varia com o tempo.

Assumindo que estamos considerando a solução numérica da Equação TDKS em uma malha discretizada finita, o fluxo correspondente aos elétrons ionizados atingirá o limite da malha, onde refletirão e retornarão à região central de cálculo. Portanto, com a finalidade de evitar estes efeitos não físicos indesejados em uma malha espacial finita, é comum introduzir condições de contorno de absorção (38).

Uma das possíveis abordagens de implementar as condições de contorno de absorção é utilizar a chamada função máscara, estratégia utilizada neste trabalho. A Figura 3.3 apresenta esquematicamente o funcionamento da função máscara para um sistema unidimensional: a malha finita de espaço é dividida em uma região interna extensa o suficiente para conter o sistema de interesse e uma região de borda onde o fluxo de cargas é absorvido. Na região interna a função máscara $m(\mathbf{r})$ possui valor igual a 1, tendo esse valor reduzido suavemente até zero na região de absorção. Sendo assim, durante a propagação, os orbitais TDKS são multiplicados por $m(\mathbf{r})$ após cada passo de propagação, forçando-os a serem zero nas bordas da malha, evitando uma reflexão de elétrons indesejada.

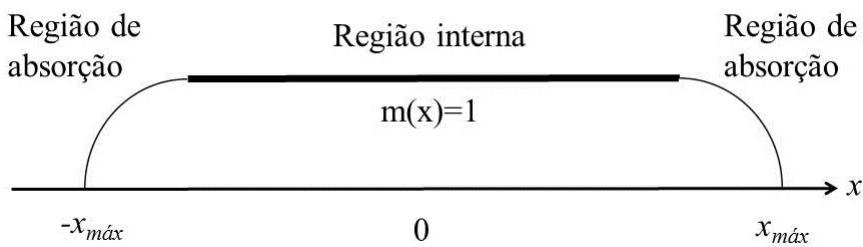


Figura 3.3 – Função máscara $m(x)$ para um sistema unidimensional com condição de contorno de absorção. Durante a propagação temporal, os orbitais TDKS são multiplicados pela função máscara após cada instante de tempo, impedindo a reflexão nas bordas do sistema. Imagem adaptada da referência (38).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme descrito no capítulo introdutório, o objetivo principal deste trabalho refere-se à comparação entre diferentes estratégias de implementação de funcionais orbitais quando consideradas situações dependentes do tempo. Por viabilidade de implementação computacional, utilizaremos sistemas unidimensionais (1D). Como laboratórios teóricos, esses sistemas podem ser empregados, especificamente via DFT, com o intuito de investigar vínculos dos funcionais de troca e correlação, revelando-nos uma percepção mais clara a respeito do que deve ser considerado, por exemplo, em sistemas tridimensionais.

Seja um sistema com N elétrons interagentes confinados em uma dimensão e submetidos a um potencial externo. O Hamiltoniano será:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_i^2} + v_{\text{ext}}(x_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N v_{\text{ee}}(x_i, x_j). \quad (4.1)$$

Os potenciais externo, v_{ext} , e o potencial de interação, v_{ee} , serão especificados no decorrer deste capítulo.

4.1 O POTENCIAL DE INTERAÇÃO

Em sistemas unidimensionais, a interação comumente utilizada na Equação (4.1) é do tipo soft-Coulomb (20, 21, 40), baseado no potencial Coulombiano, porém, submetido a uma suavização α que evita descontinuidades:

$$v_{\text{ee}}(x_i, x_j) \equiv v_{\text{sc}}(x_i, x_j) = \frac{1}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + \alpha^2}}, \quad (4.2)$$

em que $x_i - x_j$ representa a separação elétron-elétron. Entretanto, há um potencial de interação alternativo ao soft-Coulomb conhecido por potencial de interação exponencial (20,41), expresso por por:

$$v_{ee}(x_i, x_j) \equiv v_{\text{exp}}(x_i, x_j) = A e^{[-\kappa|x_i - x_j|]}, \quad (4.3)$$

sendo os coeficientes κ e A parâmetros que descrevem a interação eletrônica: κ controla o decaimento da exponencial e A , a interação local.

Por sua simplicidade de implementação computacional, se comparado ao soft-Coulomb, neste trabalho optamos por utilizar o potencial de interação exponencial. Com isso, é necessário definir a energia de troca associada a esse potencial. A energia de troca exata é escrita como:

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j=1}^{N_{\sigma}} \int \int \psi_{i\sigma}^*(x') \psi_{i\sigma}(x) v_{ee}(x - x') \psi_{j\sigma}^*(x') \psi_{j\sigma}(x) dx dx', \quad (4.4)$$

sendo que o termo $v_{ee}(x - x')$ representa o potencial de interação escolhido. Neste caso, a energia de troca por unidade de comprimento, $\epsilon_x^{\text{Hom}}[n]$, de um sistema homogêneo com densidade n , é então expressa por (20,41):

$$\epsilon_x^{\text{Hom}}[n] = \frac{A\kappa}{2\pi^2} \left[\ln \left(1 + \frac{n^2\pi^2}{\kappa^2} \right) - \frac{2n\pi}{\kappa} \arctan \left(\frac{n\pi}{\kappa} \right) \right]. \quad (4.5)$$

Logo, a expressão da energia de troca E_x^{LDA} será escrita como:

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = \frac{A\kappa}{2\pi^2} \int \left[\ln \left(1 + \frac{\pi^2}{\kappa^2} n(x)^2 \right) - \frac{2\pi}{\kappa} n(x) \arctan \left(\frac{\pi}{\kappa} n(x) \right) \right] dx. \quad (4.6)$$

O potencial de troca, por sua vez, será calculado pela seguinte expressão:

$$v_{x\text{LDA}}^{\text{exp}}[n](x) = \frac{\delta E_x^{\text{LDA}}[n]}{\delta n(x)}. \quad (4.7)$$

Ou seja,

$$v_{x\text{LDA}}^{\text{exp}}[n](x) = -\frac{A}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi n(x)}{\kappa} \right). \quad (4.8)$$

O potencial de Hartree, $v_H[n](x)$, é obtido a partir da energia de Hartree, expressa por:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int v_{ee}(x - x') n(x) n(x') dx dx'. \quad (4.9)$$

Assim,

$$v_H[n](x) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(x)} = \int v_{ee}(x - x') n(x') dx', \quad (4.10)$$

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

4.2 ABORDAGENS DE IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

Assim como no caso estático, o desenvolvimento de aproximações para o funcional de troca e correlação mais precisas, aliado a proposições de métodos computacionais que viabilizem a implementação numérica dessas aproximações, é um desafio para a TDDFT. Posto isso, tem-se, neste trabalho, o objetivo de avaliar e comparar o comportamento de algumas abordagens – já testadas em casos estáticos – de implementação de funcionais orbitais dependentes do tempo.

De acordo com Wijewardane e Ullrick (42), além do custo computacional reduzido, a abordagem TDKLI, Equação (3.15), apresenta um comportamento preciso se comparada à Equação exata TDOEP (3.12) para a implementação de funcionais orbitais. Por esses motivos, neste trabalho decidimos utilizar como referência o procedimento TDKLI a fim de comparar o comportamento das demais aproximações para a OEP (Slater e GAM), assim como, dos métodos de escalonamento (GSSC e LSSC), submetidos a aproximação adiabática, ou seja, substituindo $(\mathbf{r}) \rightarrow (\mathbf{r}, t)$. Tais equações passarão a ser nomeadas por TDSlater, TDGAM, TDGSSC e TDLSSC. Para a realização de tais testes, escolhemos o amplamente empregado funcional orbital PZSIC apresentado na Equação (2.46), reconhecido por corrigir o erro de auto-interação. É conveniente observar que utilizaremos apenas os funcionais de Hartree e de troca apresentados na seção anterior. Também, consideraremos apenas situações não polarizadas, em que $N_\uparrow = N_\downarrow$. Assim, a Equação (2.46) pode ser reescrita como:

$$E_{\text{xc}}^{\text{PZSIC}}[n] = E_{\text{x}}^{\text{LDA}}[n] - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{k=1}^{N_\sigma} (E_{\text{H}}[n_{k\sigma}] + E_{\text{x}}^{\text{LDA}}[n_{k\sigma}]), \quad (4.11)$$

ou seja, neste trabalho, um funcional de correlação não será explicitamente incluído. No entanto, sem perda de generalidade, o termo subtrativo do funcional PZSIC (4.11) pode ser entendido como sendo a nossa escolha para o funcional de correlação.

Assim como nas implementações GSSC e LSSC, apresentadas na Seção 2.7, TDGSSC e TDLSSC têm como objetivo utilizar um funcional mais simples e conhecido como ferramenta para implementar um funcional mais complexo, porém, agora, ambos dependentes do tempo. Nos casos a serem aqui estudados, o funcional considerado de maior complexidade é o PZSIC enquanto que o mais simples será a ALDA (3.11), ou seja, o de maior simplicidade entre todos os possíveis. Convém destacar que é a primeira vez, salvo situações por nós não conhecidas, que as abordagens TDGSSC e TDLSSC serão implementadas.

Ainda sobre TDGSSC e TDLSSC, cabe mencionar que, diferente do que foi apresentado na Seção 2.7, neste trabalho consideraremos o escalonamento envolvendo os potenciais de interação como um todo, e não apenas os termos de troca e correlação. Tal escolha é feita a fim de garantir que as abordagens de escalonamento, aplicadas ao funcional PZSIC, sejam livres do erro de auto-interação no limite de $N = 1$ elétron. As equações para todas as abordagens de implementação do funcional orbital PZSIC neste trabalho utilizadas estão sintetizadas na Tabela 4.1.

TDKLI	$v_{xc,\sigma}^{\text{TDKLI}}[n](x, t) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{ \varphi_{k\sigma}(x, t) ^2}{2n_\sigma(x, t)} \{ u_{xc, k\sigma}[n](x, t) + \bar{v}_{xc, k\sigma}^{\text{TDKLI}}[n](x, t) - \bar{u}_{xc, k\sigma}[n](x, t) \} + c.c.$
TDSlater	$v_{xc,\sigma}^{\text{TDSlater}}[n](x, t) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{ \psi_{k\sigma}(x, t) ^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} u_{xc, k\sigma}[n](x, t) + c.c.$
TDGAM	$v_{xc,\sigma}^{\text{TDGAM}}[n](x, t) = \frac{1}{2N_\sigma} \sum_k^{N_\sigma} u_{xc, k\sigma}[n](x, t) + c.c.$
TDGSSC	$v_{\text{int},\sigma}^{\text{TDGSSC}}(x, t) = \frac{E_{\text{H}}[n(x, t)] + E_{\text{xc}}^{\text{PZSIC}}[n(x, t)]}{E_{\text{H}}[n(x, t)] + E_{\text{x}}^{\text{ALDA}}[n(x, t)]} [v_{\text{H}}[n](x, t) + v_{\text{x},\sigma}^{\text{ALDA}}[n](x, t)]$
TDLSSC	$v_{\text{int},\sigma}^{\text{TDLSSC}}(x, t) = \frac{e_{\text{H}}[n](x, t) + e_{\text{xc}}^{\text{PZSIC}}[n](x, t)}{e_{\text{H}}[n](x, t) + e_{\text{x}}^{\text{ALDA}}[n](x, t)} [v_{\text{H}}[n](x, t) + v_{\text{x},\sigma}^{\text{ALDA}}[n](x, t)]$

Tabela 4.1 – Abordagens de implementação de funcionais orbitais dependentes do tempo aplicados a sistemas unidimensionais, obtidas a partir da aproximação adiabática aplicada aos casos estáticos. Nos casos TDKLI, TDSlater e TDGAM aqui estudados, $u_{xc, k\sigma}[n](x, t) = \frac{1}{\psi^*(x, t)} \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{PZSIC}}[\{\psi_{m\tau}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(x, t)}$.

4.3 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ABORDAGENS DE IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

Nesta seção tem-se como objetivo apresentar os sistemas unidimensionais dependentes do tempo com elétrons submetidos a interação exponencial calculada via Equação (4.3), utilizados como laboratórios teóricos para implementar as abordagens apresentadas na Tabela 4.1. A fim de evitar reflexões dos elétrons nas bordas da malha espacial discretizada que empregamos, conforme discutimos na Seção 3.5, utilizamos funções máscara à esquerda (E) e à direita (D) da malha:

$$m^E(x) = \left| \cos^{1/4} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{x(I) - xE}{x(1) - xE} \right) \right] \right|, \quad (4.12)$$

$$m^D(x) = \left| \cos^{1/4} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{x(I) - xD}{x(N) - xD} \right) \right] \right|. \quad (4.13)$$

Perceba que o rótulo “I” refere-se a uma discretização espacial que utilizamos no tratamento numérico do problema. Especificamente, utilizamos uma malha com $N = 400$ sítios, tal que $x(1) = -20$ u.a. e $x(400) = 20$ u.a.. Os parâmetros xE e xD estão relacionados ao número de sítios da malha que constituirão a região de absorção. Tais parâmetros foram ajustados tal que a função apresente o comportamento representado na Figura 4.1.

Nas próximas subseções serão apresentados gráficos que demonstram os comportamentos da densidade e do momento de dipolo ao longo do tempo para cada uma das abordagens apresentadas na Tabela 4.1, assim como gráficos que comparam TDSlater, TDGAM, TDLSSC e TDGSSC com a referência escolhida, a TDKLI. Especificamente, o momento de dipolo será determinado a partir da seguinte equação:

$$d(t) = \int |x| n(x, t) dx, \quad (4.14)$$

com a integral avaliada em todo o espaço da malha unidimensional por nós considerada.

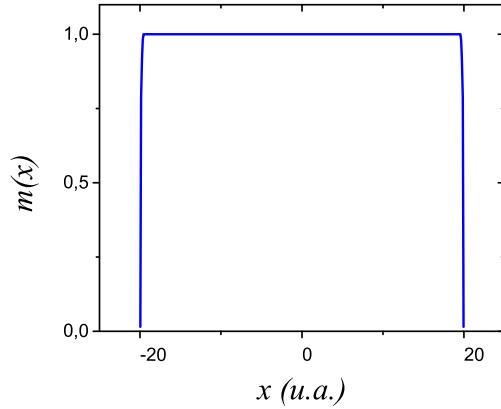


Figura 4.1 – Função máscara, $m(x)$, empregada como condição de contorno de absorção nas extremidades da malha discretizada por nós utilizada.

Por fim, para cada caso, de densidades e momentos de dipolo, com a finalidade de obter um resultado numérico de comparação entre as implementações, serão apresentados desvios calculados de acordo com as seguintes expressões:

$$E\% (t) = \frac{\int |n_{\text{TDKLI}}(x, t) - n_{\text{aprox}}(x, t)| dx}{\int n_{\text{TDKLI}}(x, t) dx} \times 100, \quad (4.15)$$

e

$$E_{\text{relativo}} = \frac{1}{(t_F - t_i)} \int_{t_i}^{t_F} \left| \frac{d_{\text{TDKLI}}(t) - d_{\text{aprox}}(t)}{d_{\text{TDKLI}}(t)} \right| dt. \quad (4.16)$$

4.3.1 Poço de potencial

Diante da necessidade de escolha de um potencial externo, optou-se, por primeiro, adotar um sistema com quatro elétrons, ou seja, $N = 4$, armadilhados em um poço de potencial unidimensional de largura 4,0 u.a. e profundidade igual a 8,0 u.a.. Inicialmente, obtemos as soluções do caso estático para as aproximações da OEP – KLI, Slater e GAM – e para os métodos de escalonamento – LSSC e GSSC –, a fim de, posteriormente, submeter o potencial externo a distintas variações ao longo do tempo.

A Figura 4.2 mostra a primeira variação a qual o poço de potencial foi submetido:

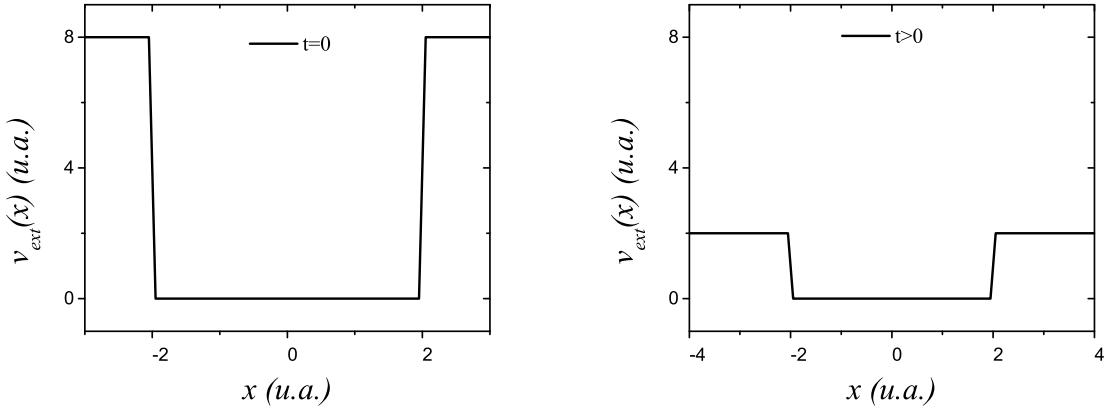


Figura 4.2 – O poço de potencial, com profundidade inicial igual a 8,0 u.a., contém $N = 4$ elétrons. No instante de tempo $t > 0$, a profundidade é reduzida abruptamente para 2,0 u.a..

redução abrupta da profundidade. Nos gráficos da Figura 4.3, apresentamos o comportamento da densidade quando os parâmetros de interação, definidos a partir da Equação (4.3), são $A = 7$ e $\kappa = 100$. Podemos observar, em todas as implementações, a redução da probabilidade de encontrar os elétrons na região de dentro do poço. Isso ocorre por haver uma tendência de um aumento de probabilidade de encontrarmos elétrons fora do poço, como consequência da redução da profundidade. O comportamento da densidade é similar em todas as implementações, portanto, a diferença em relação a TDKLI é mais visível nos gráficos da Figura 4.4, os quais nos mostram que, exceto para $t = 200$ u.a., TDSlater e TDLSSC têm um melhor desempenho se comparado ao referencial TDKLI, inclusive apresentando a mesma curva de comportamento.

Uma segunda análise é possível ser feita ao observar os gráficos da Figura 4.5. No gráfico (a), percebe-se que logo após $t = 0$ as curvas que representam os momentos de dipolo estão sobrepostas. Em seguida, a primeira implementação a se distanciar da referência é a TDGAM, enquanto TDSlater e TDLSSC, que estão sobrepostas, acompanham TDKLI com maior proximidade em todo o intervalo de tempo avaliado. Enquanto isso, o gráfico (b) da mesma figura confirma que TDSlater e TDLSSC apresentam momentos de dipolo mais próximos a TDKLI, seguido por TDGSSC e TDGAM, sendo que este último apresenta resultados com maior discrepância em relação à implementação de referência. É importante salientar que, assim como a correção de auto-interação FASIC definida na Equação (2.36), tanto as abordagens TDGSSC como TDGAM sofrem do chamado erro de

inconsistência em tamanho, ou seja, dependem de grandezas integradas no denominador (GSSC da energia) e GAM (do número total de elétrons). Tal comportamento impede, por sua vez, que um sistema seja separado em dois subsistemas independentes (como ocorre, por exemplo, em um processo de dissociação molecular).

Com o aumento da interação para $A = 14$ e $\kappa = 100$, os elétrons se repelem com maior intensidade, assim, é observável nos gráficos da Figura 4.6 a probabilidade de encontrar as partículas um pouco mais distantes do poço se comparado ao caso anterior. Na Figura 4.7 observamos que o aumento do parâmetro A ocasionou uma melhora no comportamento de TDSlater e TDLSSC, tornando-os os mais próximos da referência em todos os instantes de tempo observados, enquanto que acarretou às demais implementações uma pequena oscilação em torno de zero longe da região do poço, ou seja, até as extremidades analisadas. Os efeitos do aumento da interação também se mostram presentes nos gráficos da Figura 4.8, podendo ser observado que houve melhora na descrição do momento de dipolo para as abordagens TDSlater e TDLSSC, enquanto para as demais abordagens há o aumento da amplitude da diferença em relação a TDKLI durante o intervalo de tempo analisado. Os valores dos erros relativos calculados a partir da Equação (4.16) e apresentados entre parênteses informam que, assim como o que ocorreu para a densidade, a única aproximação a apresentar piora nos momentos de dipolo foi TDGSSC.

A comparação entre as implementações e os parâmetros de interação podem ser visualizadas em termos numéricos nos gráficos da Figura 4.9. Em ambos os casos, em termos médios, a sequência de melhor desempenho em relação a TDKLI foi dada pela mesma ordem: TDLSSC, TDSlater, TDGSSC e TDGAM. Os gráficos também nos mostram que a única das implementações a ser impactada negativamente pelo aumento da interação foi TDGSSC, enquanto TDLSSC e TDSlater tiveram seus erros reduzidos em aproximadamente 70%.

Uma outra forma de variar a profundidade do poço de potencial é reduzi-la gradativamente no decorrer do tempo. A Figura 4.10 mostra o segundo sistema testado: um poço de potencial cuja profundidade, inicialmente igual a 8,0 u.a., sofre um descréscimo de 0,0060 u.a., aproximadamente, a cada $\Delta t = 0,05$ u.a., até que em $t = 50$ u.a. seja

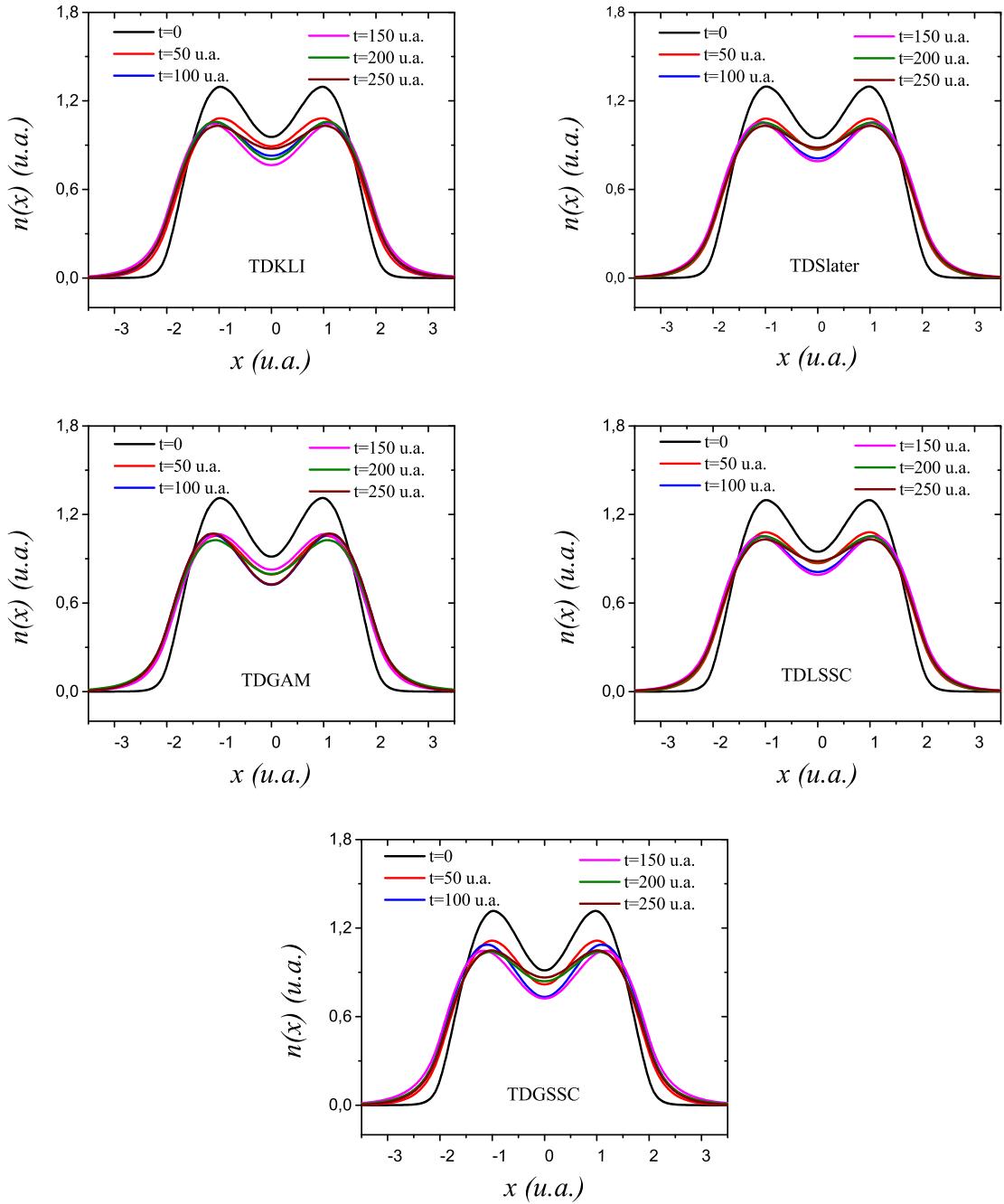


Figura 4.3 – Comportamento da densidade em determinados instantes de tempo para cada abordagem de implementação quando a profundidade do poço de potencial é reduzida abruptamente de 8,0 u.a. para 2,0 u.a., conforme exposto na Figura 4.2. Os parâmetros de interação exponencial são dados por $A = 7$ e $\kappa = 100$, conforme definidos na Equação (4.3).

igual a 2,0 u.a..

Similarmente ao caso anterior, há uma tendência de aumentar a possibilidade de encontrar elétrons na região fora do poço, porém, agora, essa probabilidade aumenta gradualmente ao longo do tempo, à medida em que a profundidade é reduzida, conforme

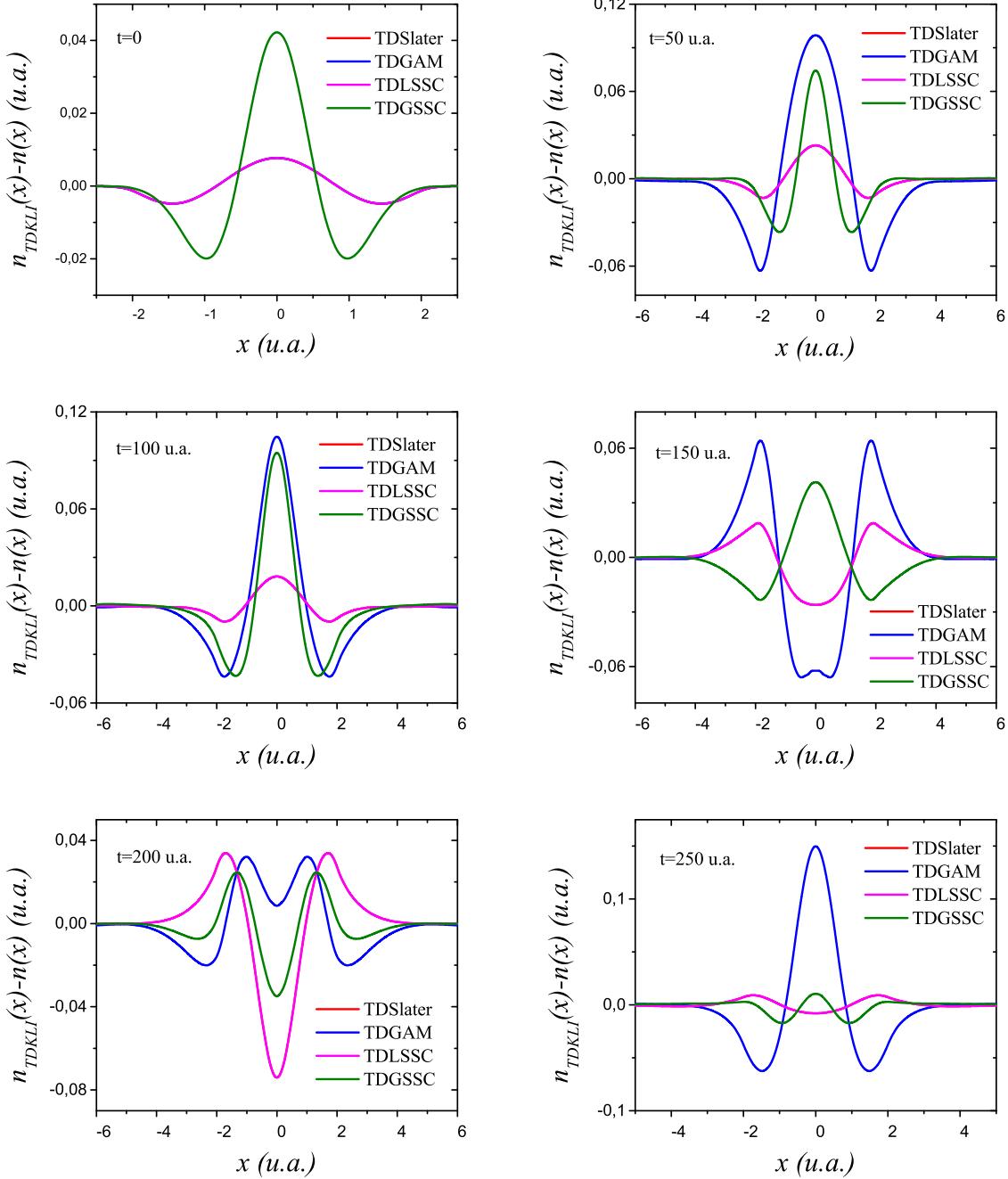


Figura 4.4 – Diferença de cada uma das implementações, representadas nos gráficos da Figura 4.3, em relação à referência TDKLI nos determinados instantes de tempo. As curvas que representam a diferença entre TDKLI e TDSlater (vermelha) e entre TDKLI e TDLSSC (rosa) estão sobrepostas, enquanto apenas em $t = 0$ as curvas de diferença entre TDKLI e TDGAM (azul) e entre TDKLI e TDGSSC (verde) também estão sobrepostas.

apresentado nos gráficos das Figuras 4.11 e 4.14.

Nas Figuras 4.12 e 4.15 verifica-se que novamente TDSlater e TDLSSC apresentam um desempenho melhor em relação a TDKLI que as demais implementações, assim como não observa-se grandes diferenças de comportamento da densidade, afora pelo valor máximo

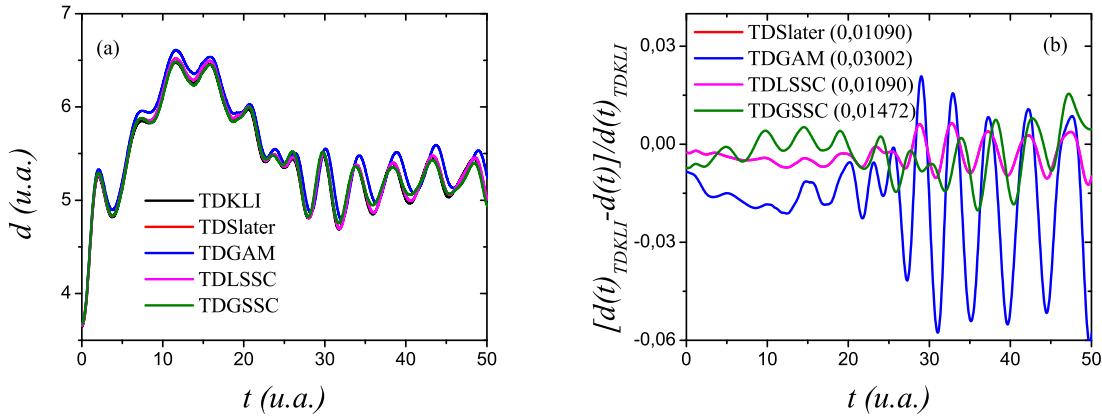


Figura 4.5 – Painel (a): momento de dipolo, calculado via Equação (4.14), vinculado ao potencial externo representado pela Figura 4.2. Painel (b): diferença relativa dos momentos de dipolo em relação a TDKLI. Em ambos os parâmetros de interação exponencial são $A = 7$ e $\kappa = 100$. Os valores entre parênteses representam os erros relativos de cada abordagem em relação a TDKLI, obtidos a partir da Equação (4.16) e calculados no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 250$ u.a.. As curvas vermelhas e rosas estão sobrepostas.

atribuído à diferença ser mais elevado, com o aumento da interação. Ao averiguar os momentos de dipolo, Figuras 4.13 e 4.16, constata-se que as curvas de TDSlater e TDLSSC, que estão sobrepostas, são as mais próximas de TDKLI, enquanto TDGSSC e TDGAM estão mais distantes, nessa ordem. Observa-se também que o aumento da interação não resultou em alteração do comportamento dessa grandeza física, salvo os valores terem resultados mais elevados e a diferença com relação a TDKLI ser maior que no caso de menor interação. Os gráficos (b) das Figuras 4.13 e 4.16 informam ainda que o aumento da interação elevou os erros relativos de todas as implementações em relação a referência. De acordo com a Figura 4.17, que nos mostra com mais clareza que a sequência de melhor comportamento das implementações, comparado à referência TDKLI, segue a mesma ordem do caso anteriormente analisado. Entretanto, com o aumento da interação, pode-se verificar que os erros médios também aumentaram em todos os métodos avaliados.

Criar uma estreita barreira central no poço simples é uma terceira variação que realizamos com o potencial externo, formando um poço duplo separado pela barreira. Na Figura 4.18 podemos observar que essa barreira teve sua altura alterada ao longo do tempo com o acréscimo de, aproximadamente, 0,0016 u.a. a cada 0,05 u.a. no tempo, possibilitando que em $t = 250$ u.a. se equiparasse à profundidade do poço, ou seja, atingisse o valor

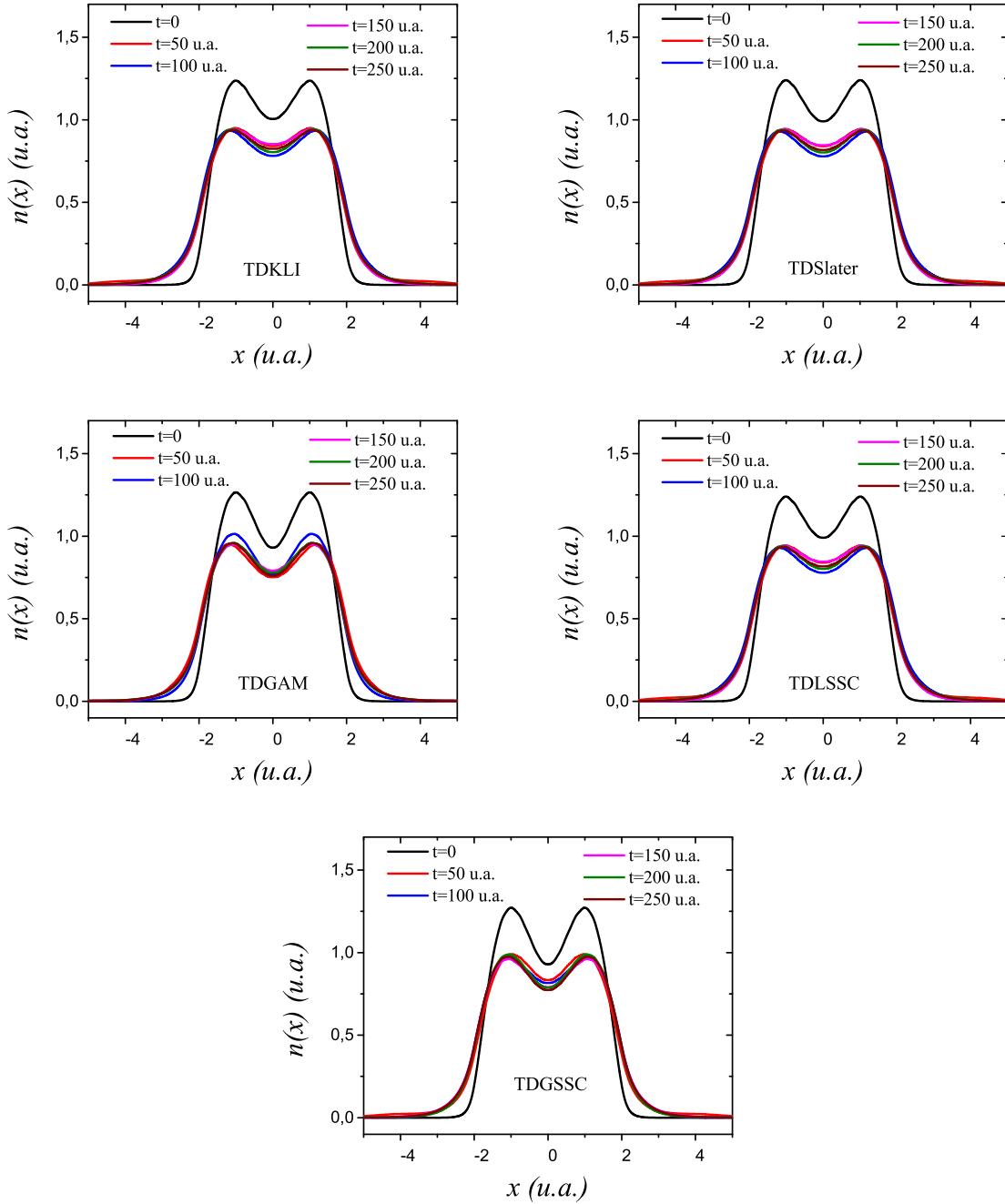


Figura 4.6 – Análogo à Figura 4.3, porém com os parâmetros de interação $A = 14$ e $\kappa = 100$.

igual a 8,0 u.a..

As variações no comportamento da densidade, as quais são encontradas na Figura 4.19 para $A = 14$ e $\kappa = 100$, nos fornecem que no decorrer do tempo a possibilidade de encontrar elétrons na região central do sistema é reduzida gradativamente, uma vez que com o aumento da barreira as probabilidades de encontrar os elétrons tendem a se tornar maiores em um dos dois novos poços formados.

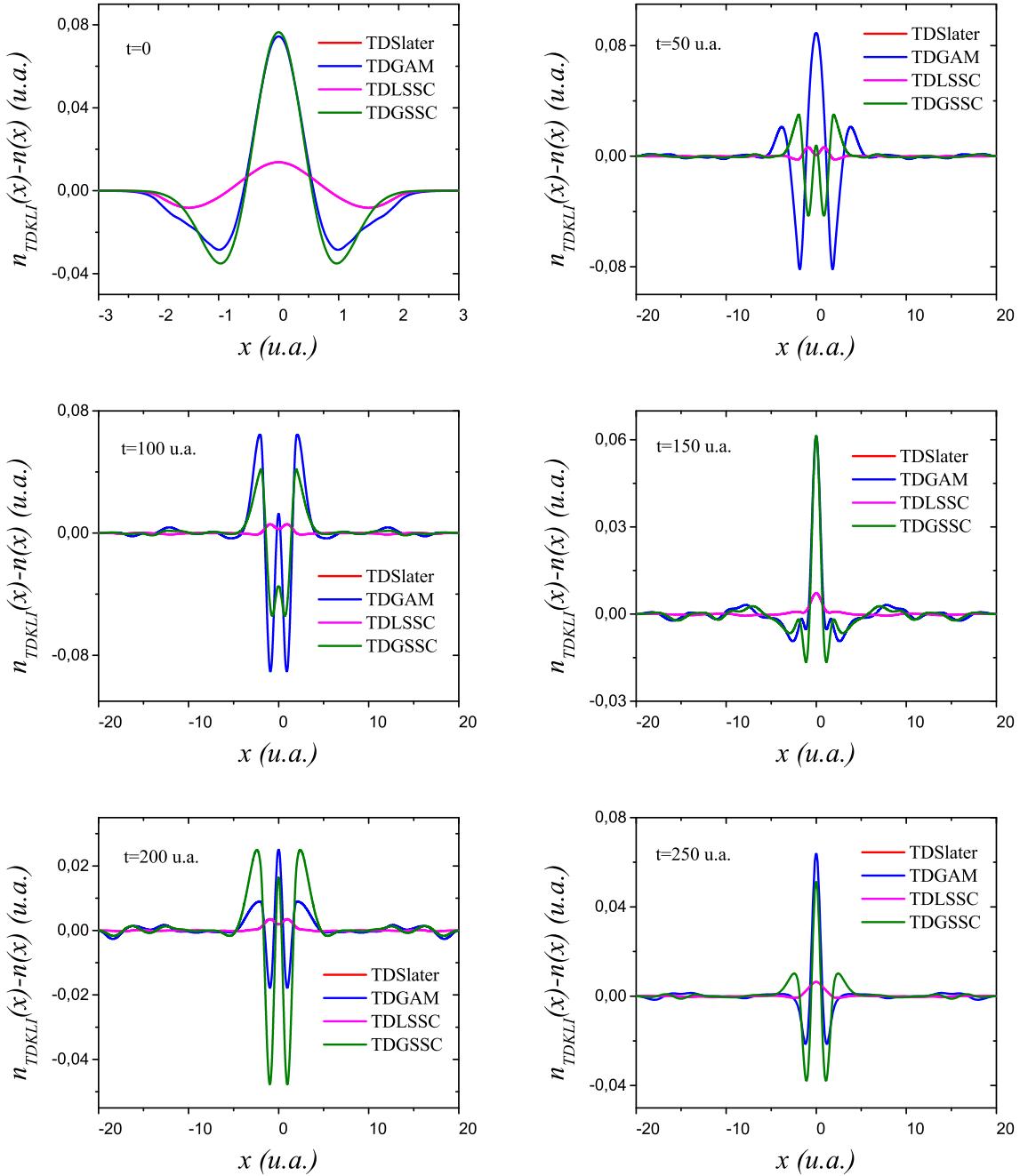


Figura 4.7 – Análogo à Figura 4.4, porém com parâmetros de interação $A = 14$ e $\kappa = 100$ e apenas as curvas vermelha e rosa estão sobrepostas.

A Figura 4.20 nos possibilita visualizar com mais detalhes que, a exemplo dos casos anteriores, TDSlater e TDLSSC coincidem e são mais precisas do que TDGAM e TDGSSC, comparados a TDKLI, sendo que essas últimas apresentam comportamentos parecidos. Da mesma maneira, para o momento de dipolo, Figura 4.21, é possível verificar que, a exemplo da densidade, as curvas de TDSlater e TDLSSC apresentam comportamento

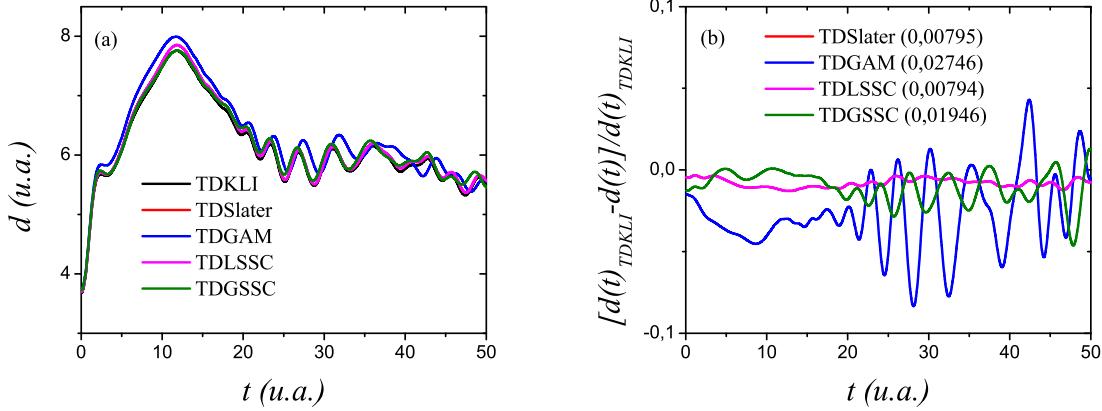


Figura 4.8 – Similar à Figura 4.5, porém, com parâmetros de interação dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$. As curvas em vermelho e rosa se sobrepõem.

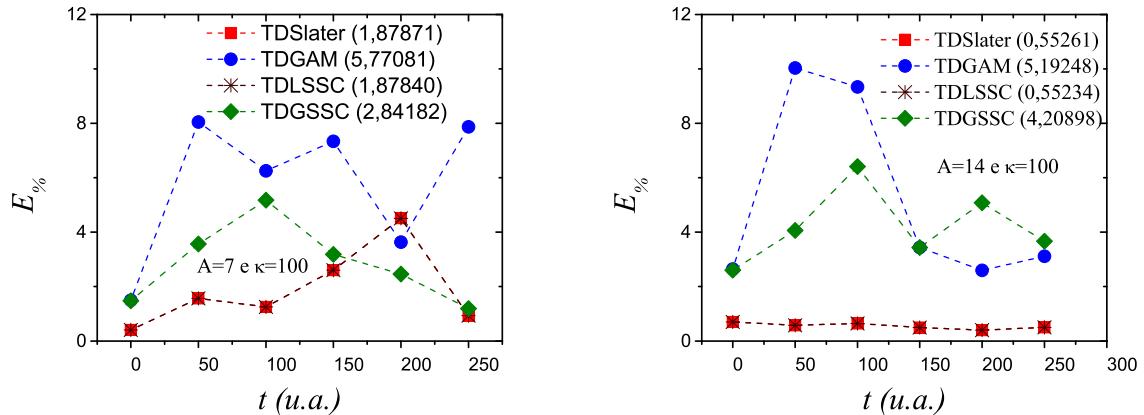


Figura 4.9 – Desvios vinculados aos gráficos das Figuras 4.4 e 4.7, respectivamente, calculados a partir da Equação (4.15). Os pontos que representam TDSlater e TDLSSC estão sobrepostos. Os valores entre parênteses são os erros médios calculados via média aritmética simples dos valores apresentados. As linhas tracejadas funcionam como um guia para os olhos, não apresentando significado físico.

idênticos, estando sobrepostas uma a outra, e possuem valores mais próximos de TDKLI. Com isso, tem-se que, para o momento de dipolo, a sequência de melhor desempenho é estabelecida por TDLSSC, TDSlater, TDGSSC e TDGAM, respectivamente. Atentamo-nos ao gráfico da Figura 4.22, que nos apresenta a diferença mínima entre TDLSSC e TDSlater e os baixos valores de erros percentuais para os métodos avaliados. O efeito de alteração da interação elétron-elétron segue a mesma lógica apresentada nos casos anteriores e, por essa razão, apresentamos apenas o caso com $A = 14$ e $\kappa = 100$.

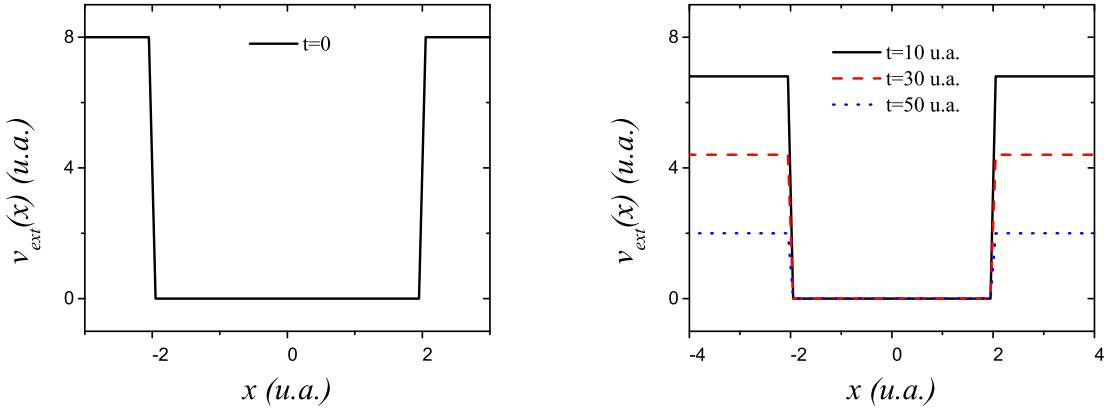


Figura 4.10 – A profundidade do poço, que inicialmente é igual a 8,0 u.a., passa a ser reduzida a cada instante de tempo até que em $t = 50$ u.a. seja igual a 2,0 u.a..

4.3.2 Poço duplo

Continuando os estudos de sistemas relacionados aos potenciais externos do tipo poço, apresentamos um segundo conjunto de sistema, porém com o caso estático sendo representado por um poço duplo. De acordo com a Figura 4.23, a primeira situação refere-se a dissociação dos poços a uma taxa de, aproximadamente, 0,00096 u.a. a cada 0,05 u.a. no tempo, até atingir a separação igual a 5,0 u.a. em $t = 250$ u.a.. Inicialmente, os poços estão separados por uma distância de 0,2 u.a..

À medida que os poços dissociam, verificamos nos gráficos da Figura 4.24 que a densidade eletrônica acompanha o incremento das separações, reduzindo as chances de as partículas serem encontradas em torno da posição igual a zero e crescendo nas regiões em que se encontram os poços. No entanto, esses gráficos não nos mostram com clareza qual a diferença de cada implementação em relação a TDKLI, por isso, devemos observar os gráficos da Figura 4.25, que nos fornece a informação de que, embora para alguns instantes de tempo todos métodos apresentam um comportamento próximo se comparado ao referencial TDKLI, TDSlater e TDLSSC apresentam um melhor comportamento que os demais métodos, como ocorre nos casos anteriores. Em termos de momento de dipolo, a Figura 4.26 (a) mostra um comportamento similar entre todas as implementações, impos-

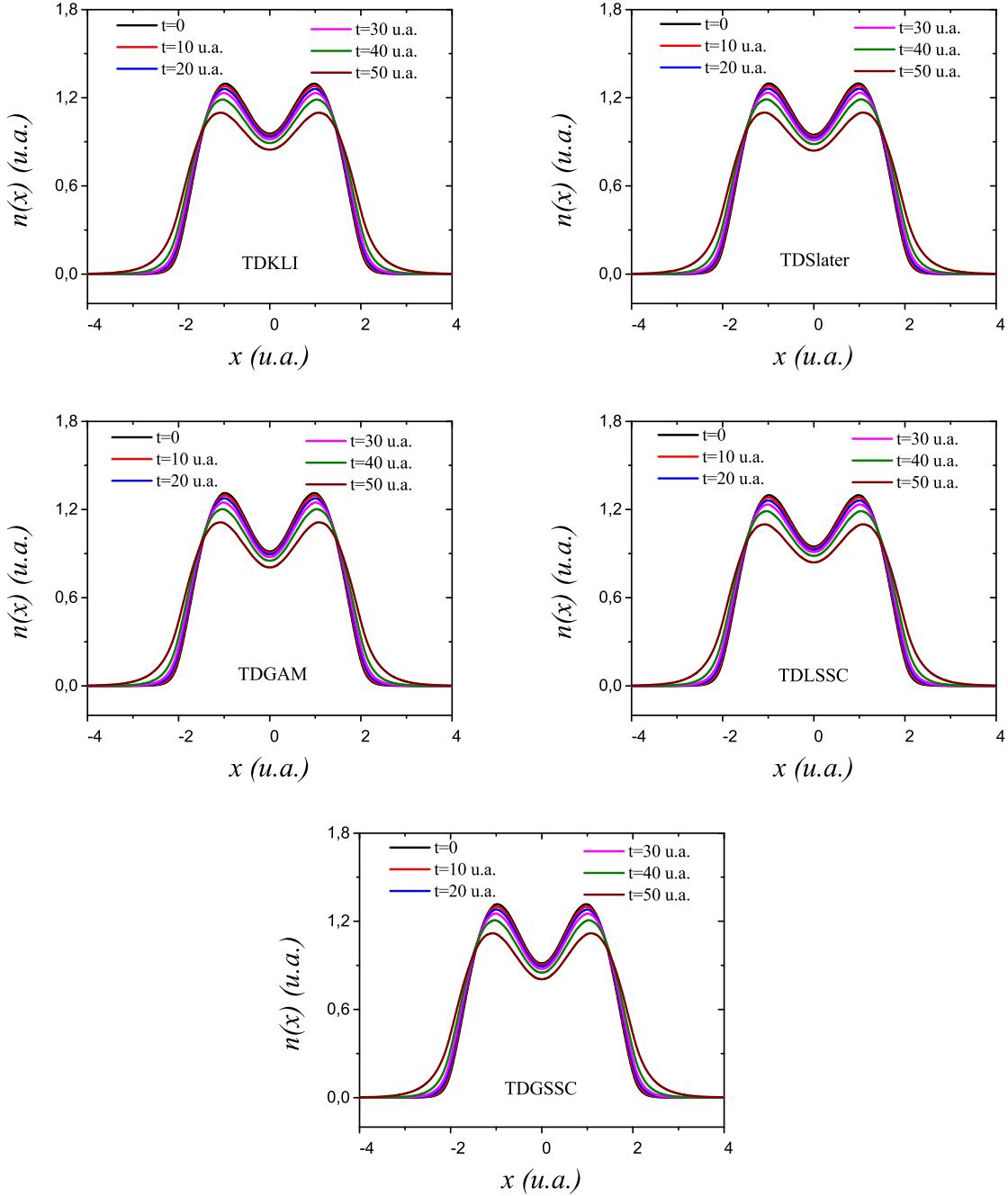


Figura 4.11 – Análise análoga aos gráficos da Figura 4.3, porém vinculada ao sistema em que um poço de potencial tem sua profundidade reduzida lentamente de 8,0 u.a. até 2,0 u.a., Figura 4.10, quando os fatores de interação exponencial são dados por $A = 7$ e $\kappa = 100$.

sibilitando a visualização de uma hierarquia entre elas. Contudo, ao visualizar o gráfico (b) é possível perceber que, embora as diferenças sejam pequenas em relação à referência, assim como entre as abordagens, TDSlater e TDLSSC continuam apresentando um melhor desempenho, enquanto que, nesse caso, são seguidas por TDGAM e TDGSSC, respectivamente.

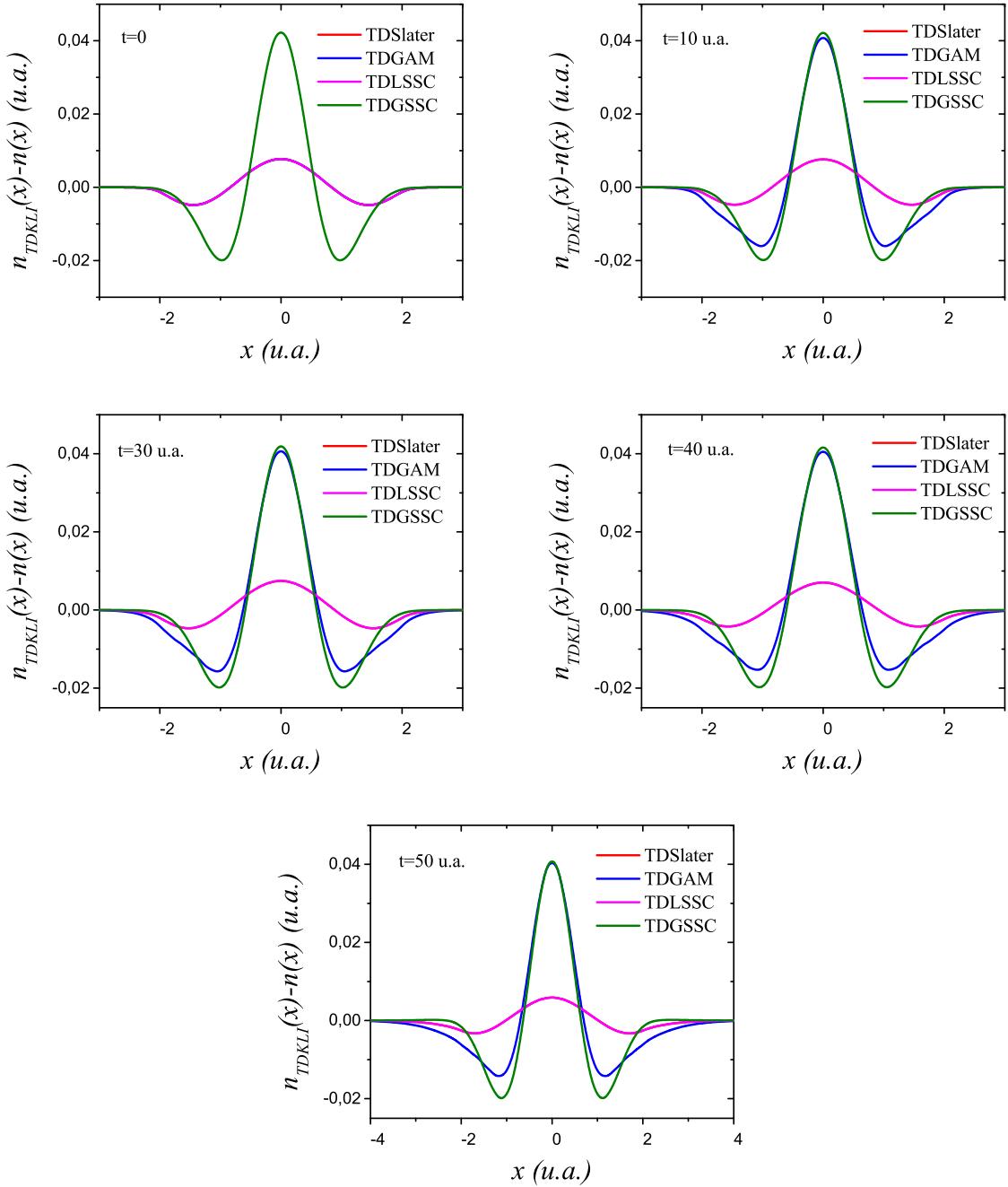


Figura 4.12 – Análogo aos gráficos da Figura 4.4, no entanto, vinculado aos dados dos gráficos da Figura 4.11.

Entretanto, diferentemente do que fora apresentado até este momento, ao analisarmos os erros percentuais na Figura 4.27 verificamos que, apesar da pequena diferença, pela primeira vez TDSlater se sobressai a TDLSSC e, TDGAM a TDGSSC. A exemplo dos dois últimos casos, o aumento da interação acarretou também no aumento dos erros percentuais, porém não afetou a sequência de melhores desempenhos frente a TDKLI.

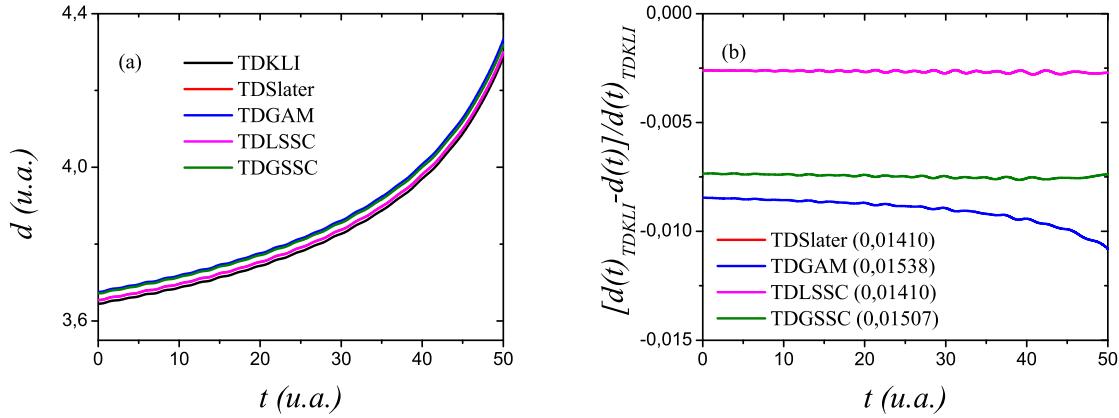


Figura 4.13 – Análogo à Figura 4.5, porém, vinculado ao potencial externo cuja profundidade do poço é reduzida lentamente, conforme Figura 4.10. Parâmetros de interação exponencial iguais a $A = 7$ e $\kappa = 100$. Entretanto, os valores entre parênteses são os erros relativos calculados em um intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 50$ u.a.. As curvas representadas pelas cores vermelho e rosa se sobrepõem.

Finalizando os estudos dos poços de potenciais, temos na Figura 4.28 um sistema de poço duplo cujas posições oscilam em função do tempo. Os gráficos da Figura 4.29 nos mostram os perfis de densidade ao longo do tempo conforme os poços oscilam. Verifica-se que o comportamento das curvas tornam-se claramente diferentes entre as implementações com o avanço no tempo. Também é possível observar que em alguns instantes as curvas de densidade não apresentam uma performance simétrica, entretanto, esse cenário pode ser completamente alterado em instantes posteriores, fazendo com que a densidade retorne a apresentar simetria. Similarmente ao casos anteriores apresentados, a Figura 4.30 nos mostra uma equivalência entre as implementações TDSLATER e TDLSSC quando comparadas a TDKLI, sendo que as curvas estão sobrepostas, exceto para o instante $t = 250$ u.a.. A Figura 4.31 (a) mostra que nos instantes iniciais da evolução temporal, as abordagens possuem um comportamento similar em termos de momento de dipolo, passando a ter diferença notória apenas em $t = 30$ u.a., aproximadamente. Entretanto, o gráfico (b) apresenta a diferença relativa que há entre as abordagens e TDKLI, sendo que, os erros relativos afirmam que a sequência de melhor desempenho é dada por TDSLATER, TDLSSC, TDGAM e TDGSSC.

À medida que os poços oscilam parte dos elétrons são ejetados do sistema, conforme podemos observar no gráfico (a) da Figura 4.32, enquanto que o gráfico (b) nos mostra

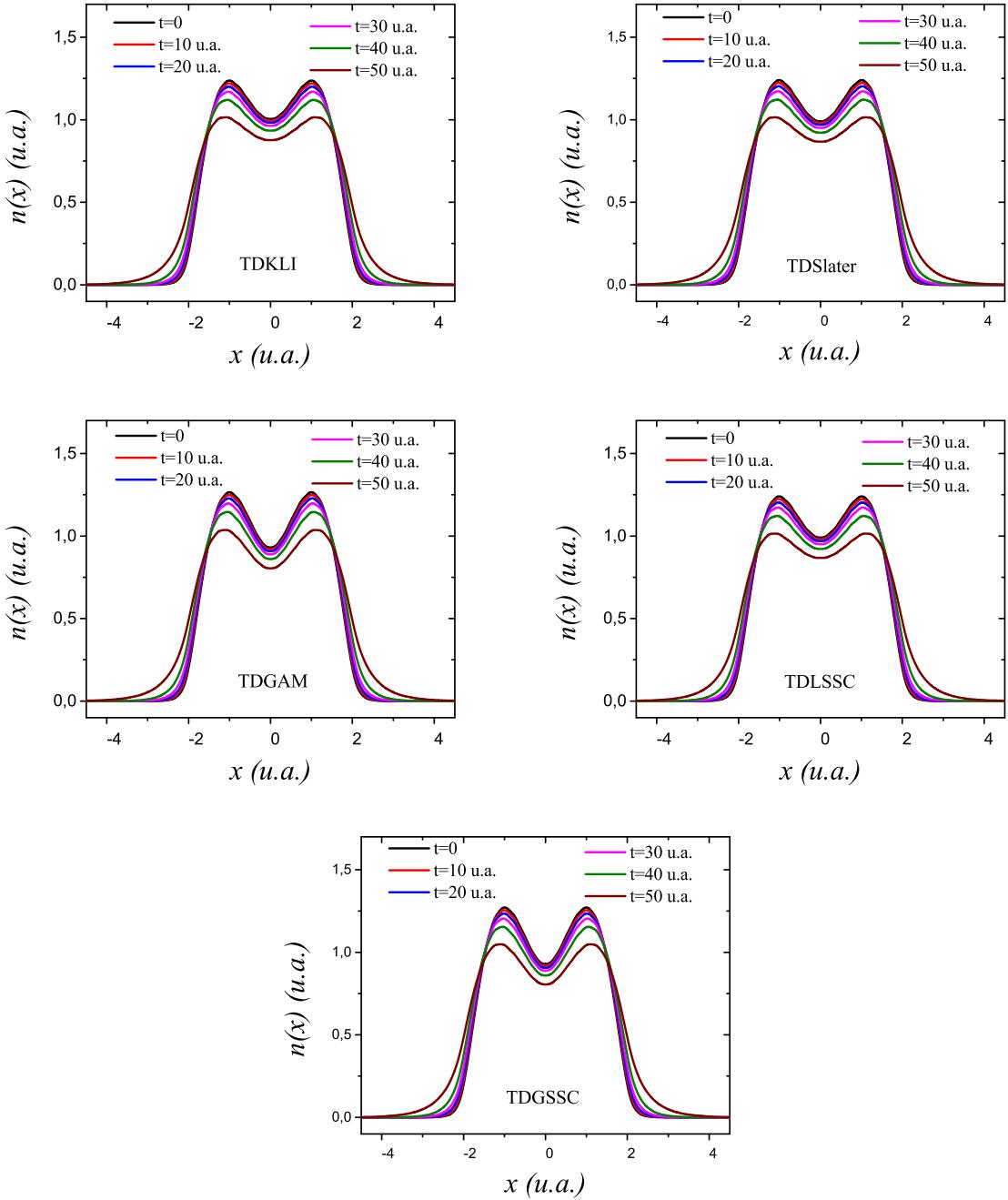


Figura 4.14 – Análogo à Figura 4.11. No entanto os parâmetros de interação são dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$.

que as aproximações TDSlater e TDLSSC mantêm o número de elétrons mais próximo da referência TDKLI. No entanto, a Figura 4.33 nos fornece que, em termos de erros médios o melhor desempenho perante a referência é atribuído a TDLSSC, seguida por TDGAM, TDSlater e TDGSSC, este apresentando o maior dos erros. A eficácia de TDGAM ser maior que a de TDSlater é um resultado diferente do esperado, embora a diferença entre

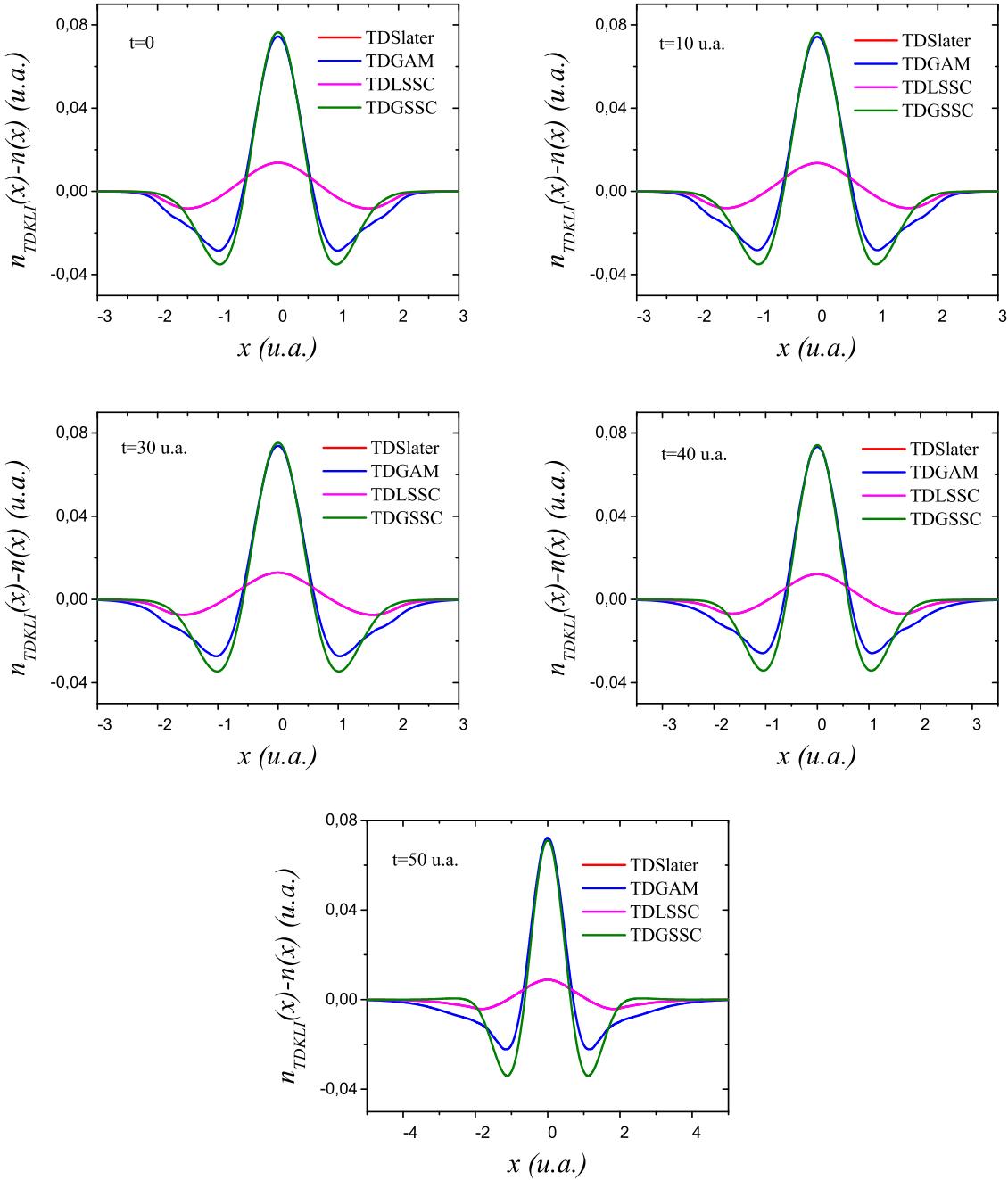


Figura 4.15 – Mesma análise da Figura 4.12. Entretanto, apenas as curvas vermelha e rosa estão sobrepostas.

os erros de ambos seja pequena, uma vez que TDGAM é inconsistente em tamanho.

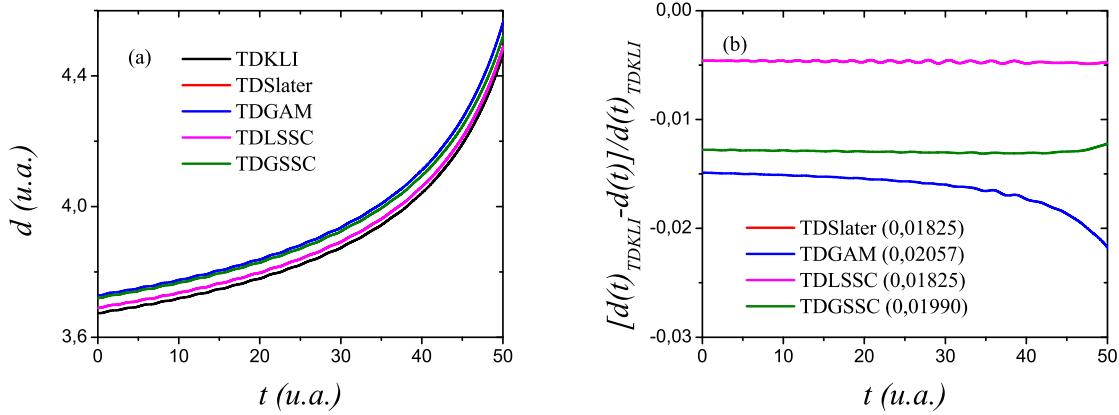


Figura 4.16 – Análogo à Figura 4.13, porém os parâmetros de interação exponencial iguais a $A = 14$ e $\kappa = 100$. As curvas em vermelho e rosa se encontram sobrepostas.

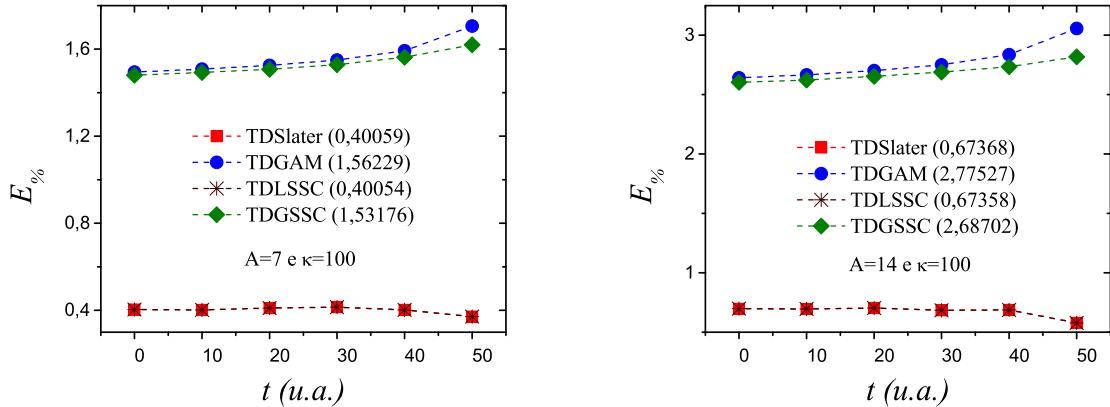


Figura 4.17 – Análogo à analise da Figura 4.9, porém vinculados os gráficos presentes nas Figuras 4.12 e 4.15, respectivamente.

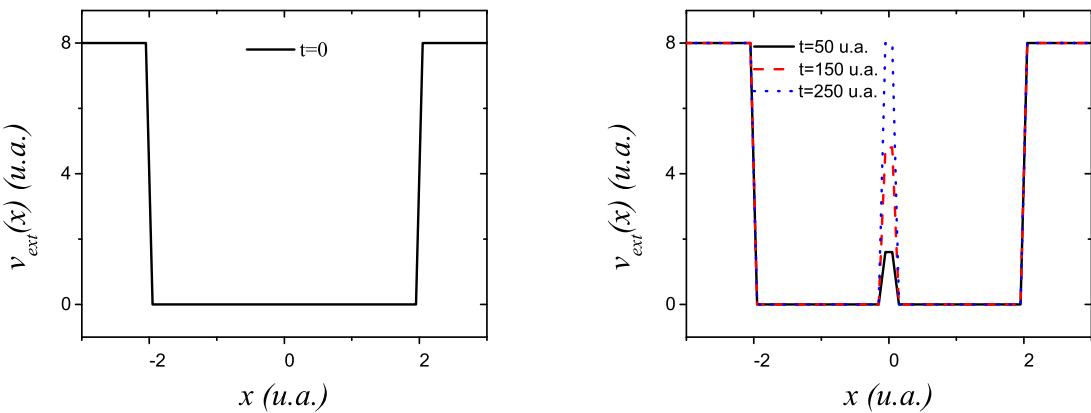


Figura 4.18 – Em um poço de potencial, inicialmente simples, passa a se formar uma estreita barreira central que aumenta gradativamente até que sua altura seja igual à profundidade do poço.

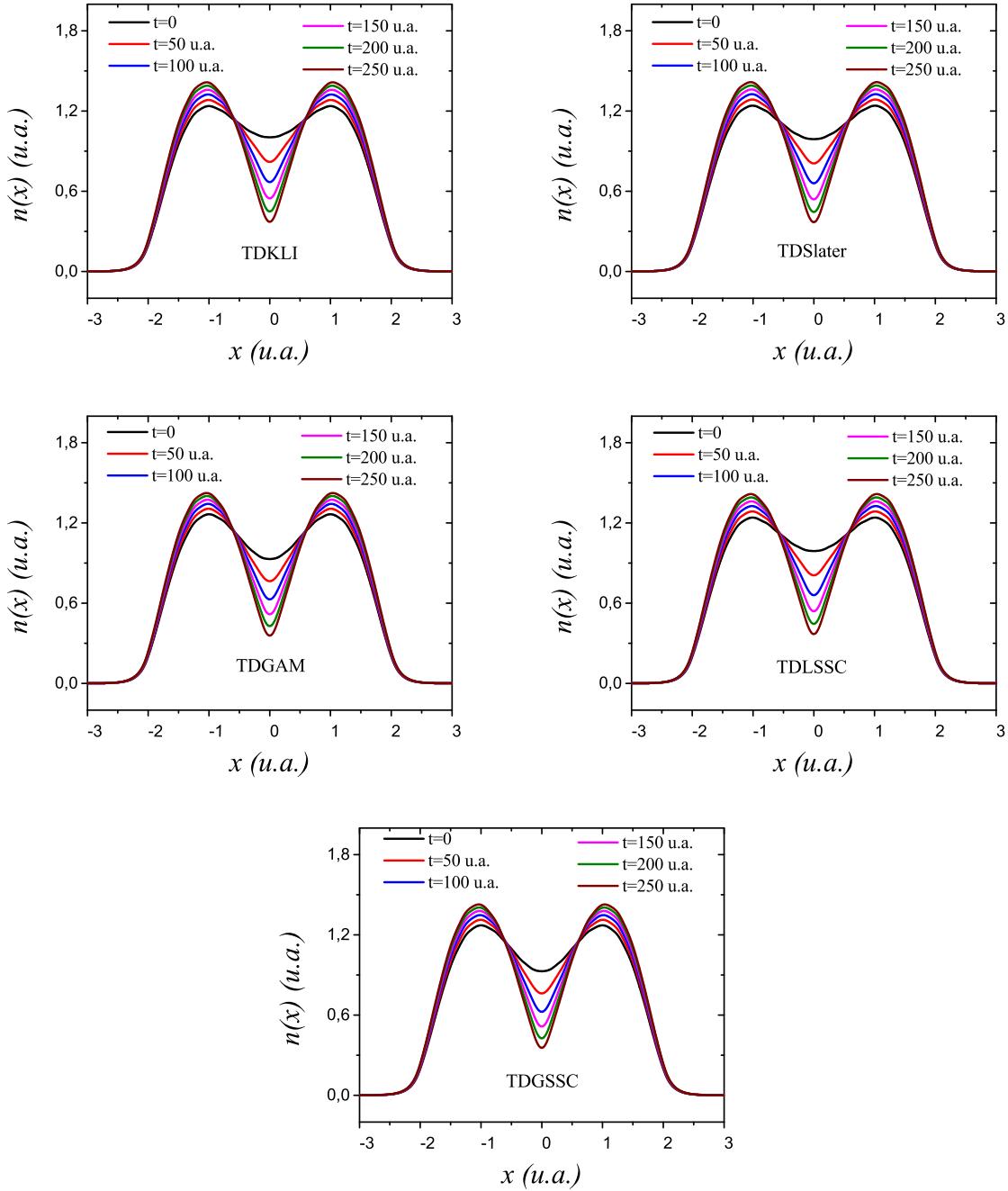


Figura 4.19 – Gráficos cuja análise é análoga aos da Figura 4.3, entretanto submetido ao potencial externo apresentado na Figura 4.18, com os fatores de interação exponencial sendo dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$.

4.3.3 Modelo de molécula de lítio

Afim de investigar o comportamento das implementações em um sistema em que o potencial externo difere do poço de potencial, escolheu-se por simular a dissociação de

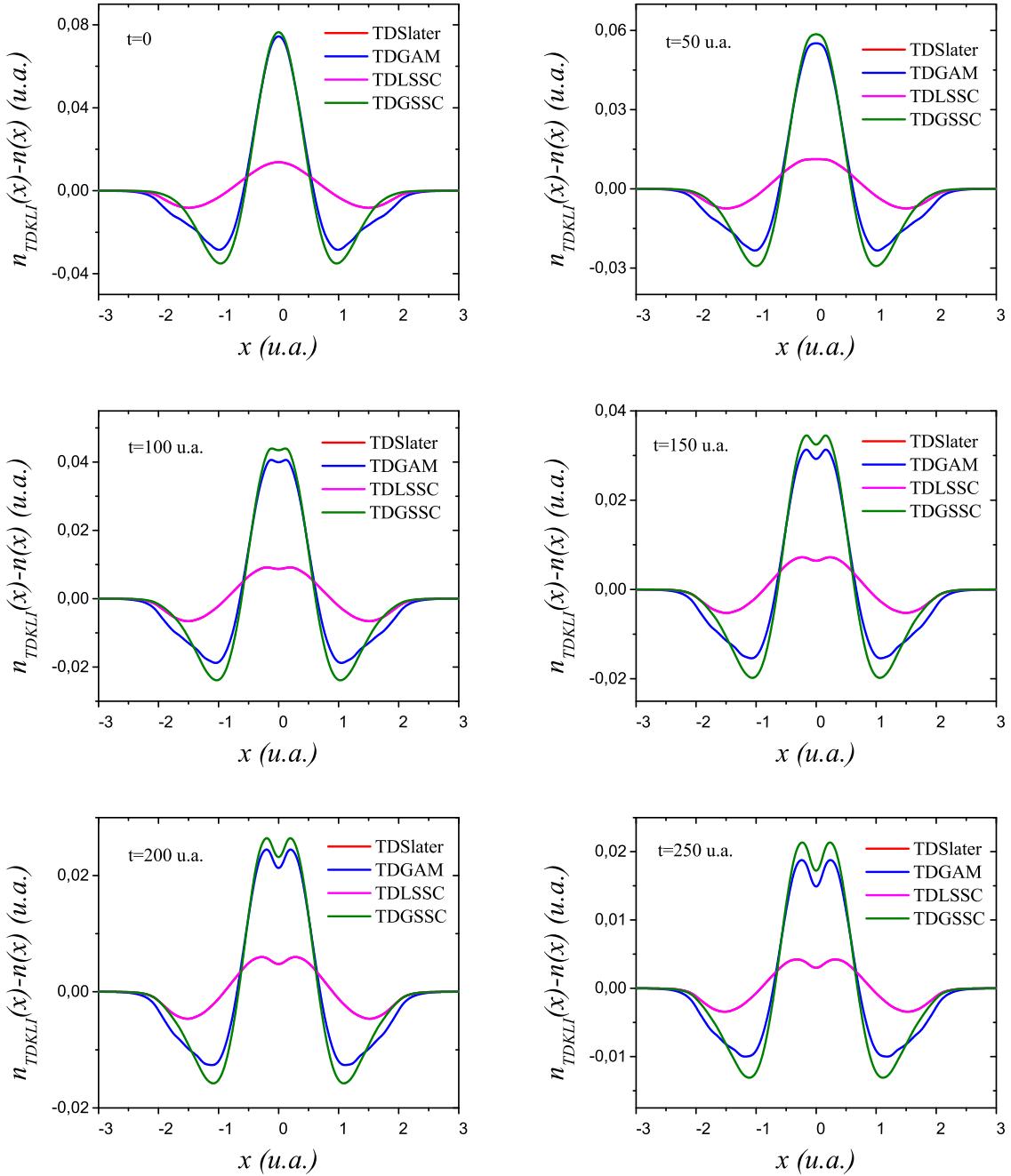


Figura 4.20 – Similar à análise da Figura 4.4, porém vinculado à imagem 4.19.

um modelo molécula de lítio ($N = 6$) unidimensional. A Figura 4.34 nos mostra a variação do potencial externo ao longo do tempo, sendo que a separação entre os núcleos varia a uma taxa de 0,0020 u.a. a cada 0,05 u.a. no tempo, aproximadamente, atingindo um máximo de distância igual a 10 u.a..

Conforme podemos observar na Figura 4.35, as implementações apresentam comportamento parecido de distribuição da densidade eletrônica, sendo que a possibilidade de

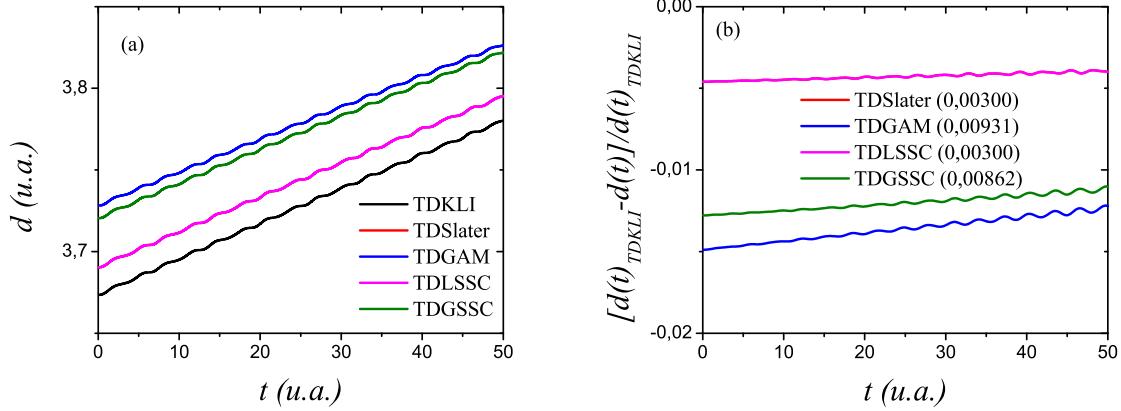


Figura 4.21 – Análogo à Figura 4.5, porém, vinculado ao potencial externo da Figura 4.18. Os parâmetros de interação exponencial são dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$ e as curvas em vermelho e rosa se encontram sobrepostas.

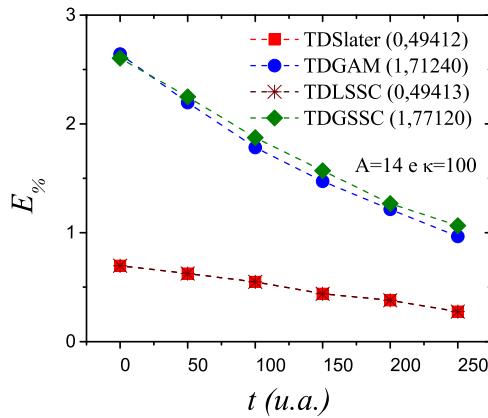


Figura 4.22 – Análago à analise da Figura 4.9, porém vinculado aos gráficos presentes na Figura 4.20.

encontrar os elétrons se distancia da região central do sistema conforme a separação entre os núcleos aumenta. A diferença entre as abordagens em relação ao procedimento TDKLI é visualmente melhor compreendida na Figura 4.36. Nela podemos perceber que, diferentemente do ocorrido nos casos anteriores, TDSlater e TDLSSC não apresentam comportamentos idênticos, embora vale ressaltar que os parâmetros de interação também são diferentes dos casos anteriores (os valores $A = 1,07129$ e $\kappa = 0,419227$ foram retirados da literatura (20)). Nos instantes iniciais, $t = 0$ u.a. e $t = 50$ u.a., observamos uma semelhança no comportamento de TDGAM e TDGSSC na comparação com TDKLI.

No que concerne ao momento de dipolo, Figura 4.37 (a), observa-se que, diferente do que ocorreu nos casos anteriores, as curvas correspondentes a TDSlater e TDLSSC não

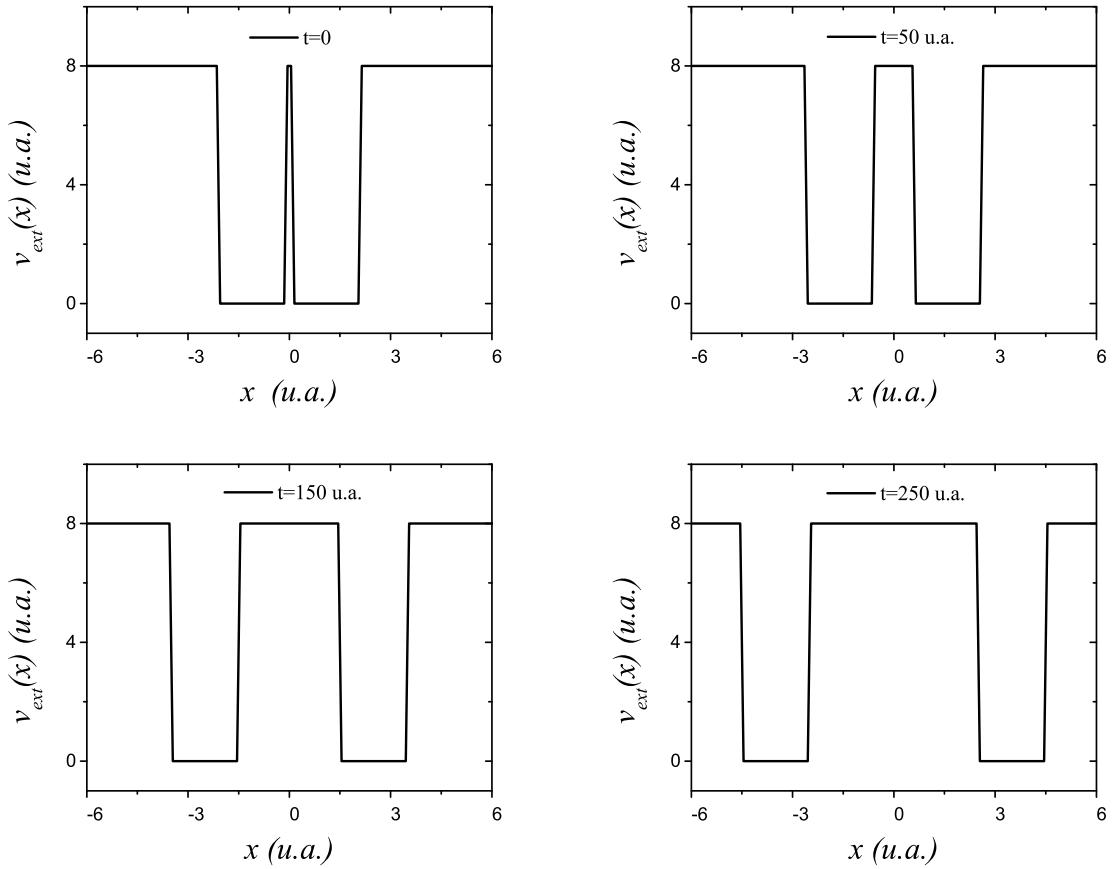


Figura 4.23 – Poço duplo, inicialmente separado para uma distância igual a 0,2 u.a., se distancia gradativamente até que, em $t = 250$ u.a., atinja uma separação máxima igual a 5,0 u.a..

mais apresentam comportamento similares, uma vez que TDSlater se assemelha agora a TDGSSC. O gráfico (b) da mesma figura mostra com maior clareza as diferenças entre as abordagens e TDKLI. Assim, tem-se que o momento de dipolo mais próximo a referência é atribuído a TDLSSC, seguido por TDSlater, TDGSSC e, por fim, TDGAM. O gráfico da Figura 4.38 nos informa que, apesar do comportamento desigual, os erros médios das densidades apresentados por TDLSSC e TDSlater são próximos e os menores entre as implementações, respectivamente, seguido pela eficácia de TDGAM e TDGSSC, os quais apresentam erros mais elevados provavelmente por serem inconsistentes em tamanho.

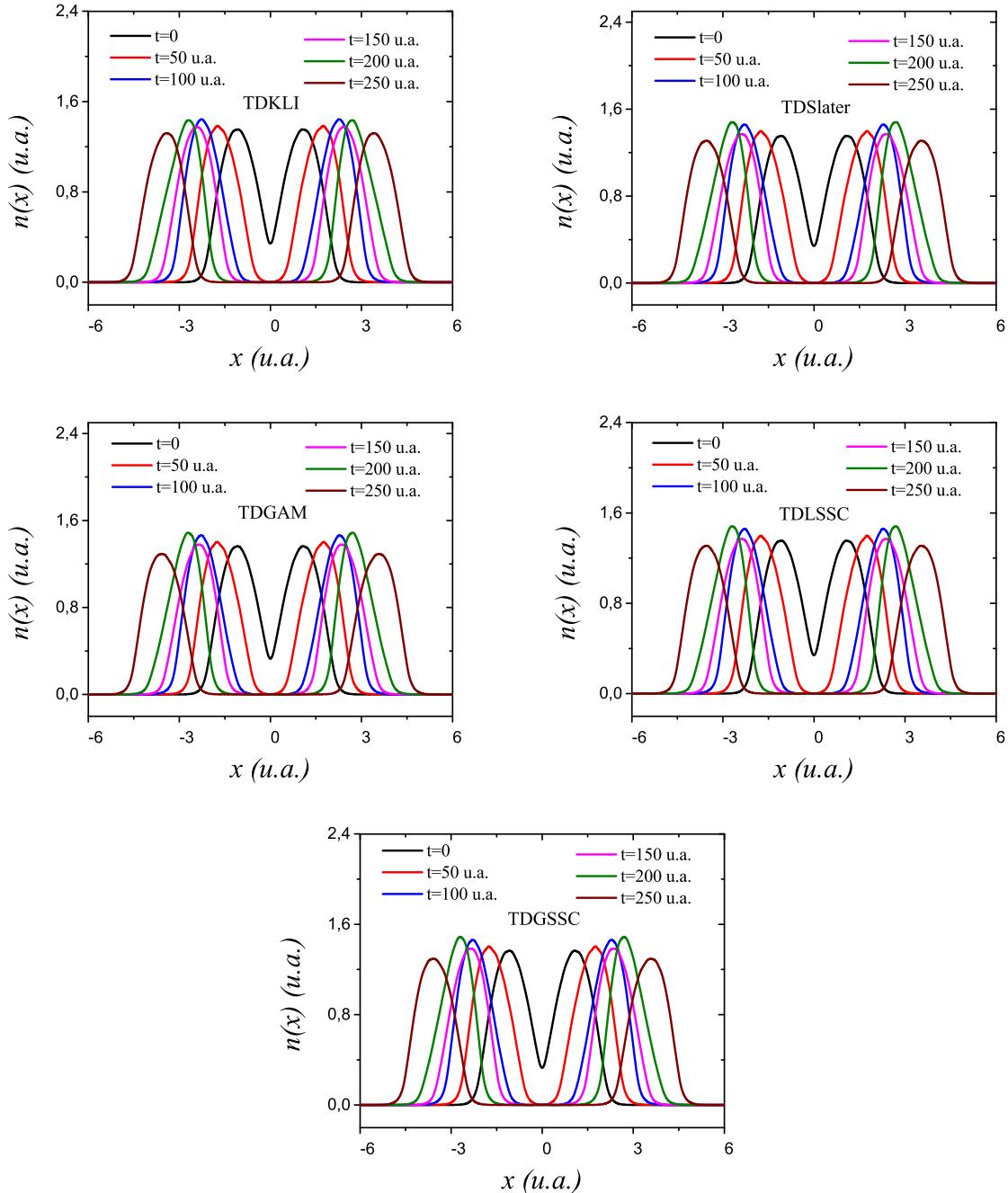


Figura 4.24 – Comportamento da densidade para o potencial externo da Figura 4.23, com parâmetros de interação exponencial $A = 14$ e $\kappa = 100$.

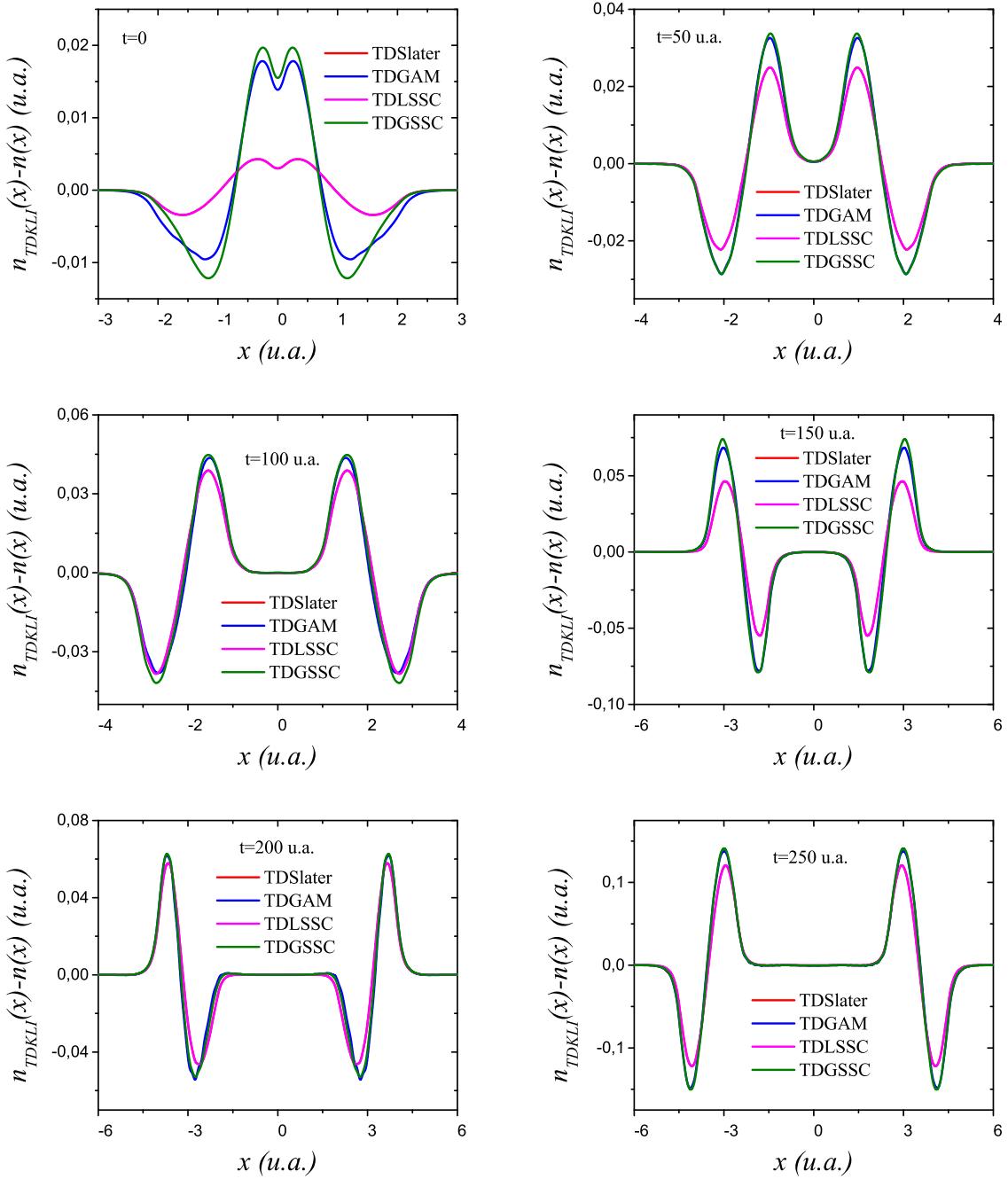


Figura 4.25 – Diferença das implementações em relação a TDKLI, associada aos gráficos da Figura 4.24. Similar aos casos anteriores, as curvas descritas pelas cores vermelho e rosa estão sobrepostas em todos os instantes de tempo apresentadas, bem como as curvas em azul e verde no último instante de tempo.

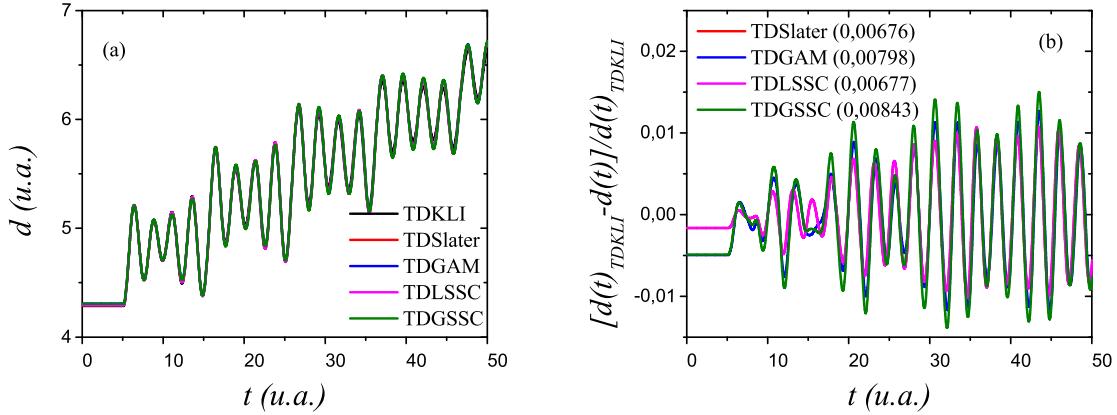


Figura 4.26 – Painel (a): momento de dipolo associado ao sistema cujo poço duplo se dissocia ao longo de tempo, Figura 4.23, calculado via Equação (4.14). Painel (b): diferença do momento de dipolo de cada abordagem em relação a TDKLI. Os parâmetros de interação exponencial são dados por $A = 14$ e $\kappa = 100$ e as curvas em vermelho e rosa apresentam-se sobrepostas. Os valores entre parênteses representam os erros relativos de cada implementação em relação a TDKLI calculados via Equação (4.16) no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 250$ u.a..

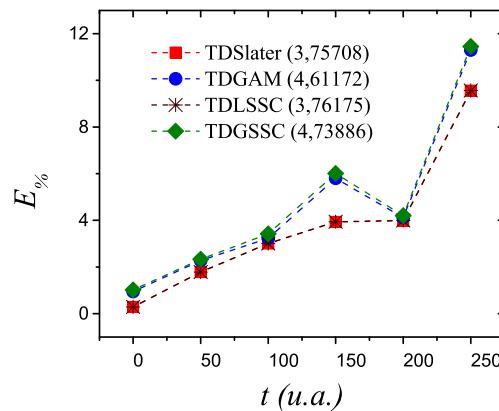


Figura 4.27 – Erros percentuais das aproximações em relação a TDKLI, vinculados aos gráficos da Figura 4.25. Os valores entre parênteses se referem aos erros médios calculados a partir da média aritmética dos valores obtidos. As linhas tracejadas funcionam como um guia para os olhos, não apresentando significado físico

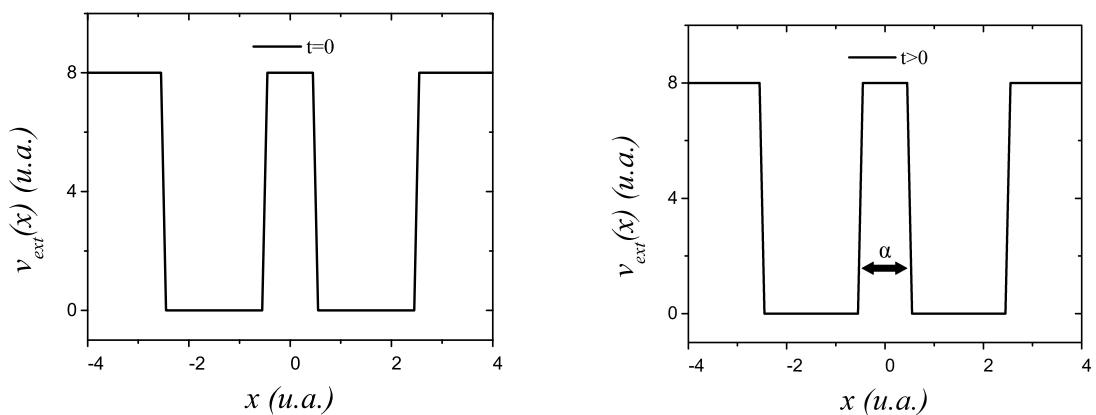


Figura 4.28 – Poço duplo que, para $t > 0$, oscila de acordo com a equação $\alpha = \cos^2(\omega t)$, com $\omega = 10$.

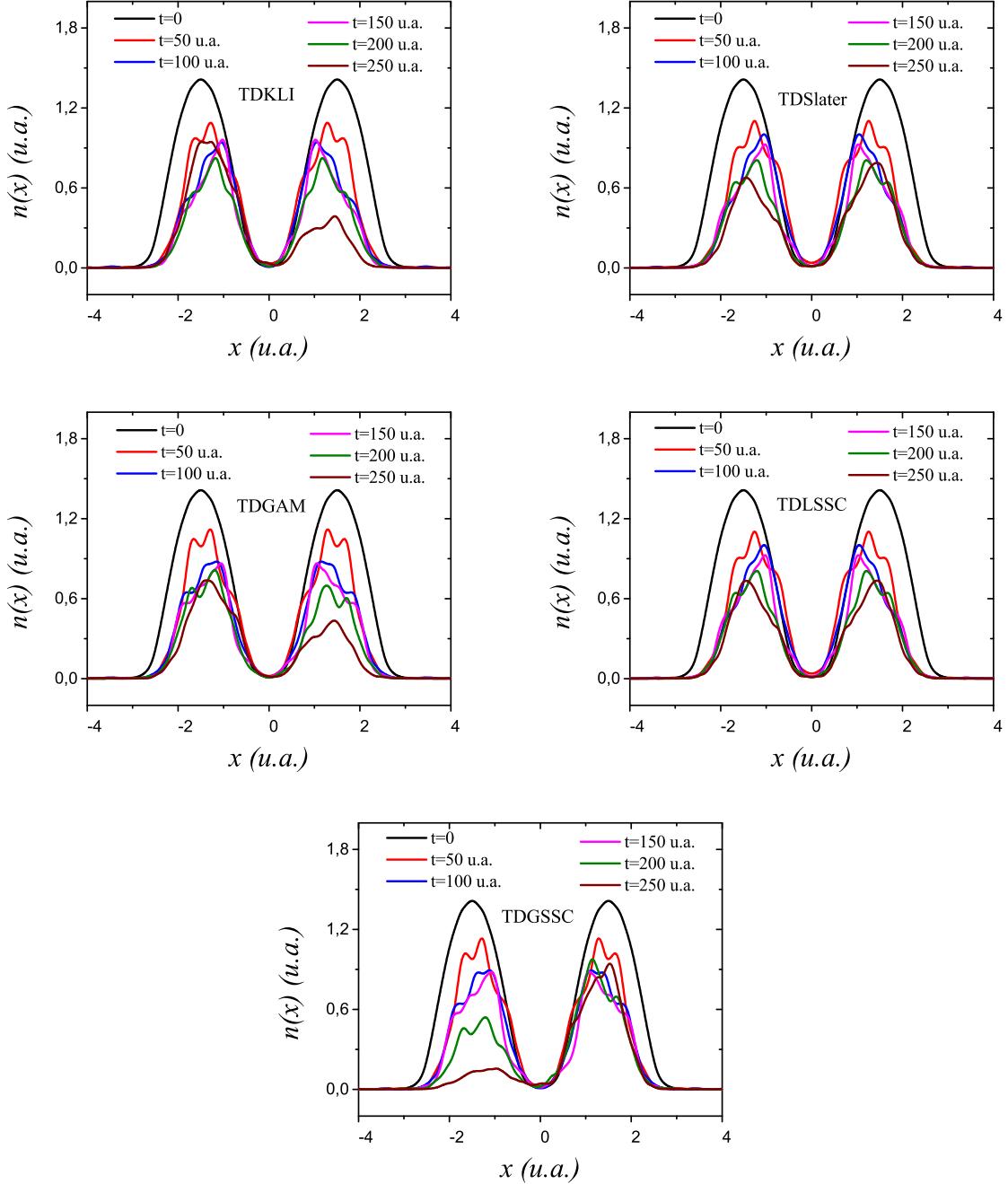


Figura 4.29 – Análogo à análise da Figura 4.24, vinculado ao poço duplo que oscila, Figura 4.28, também com parâmetros de interação exponencial $A = 14$ e $\kappa = 100$.

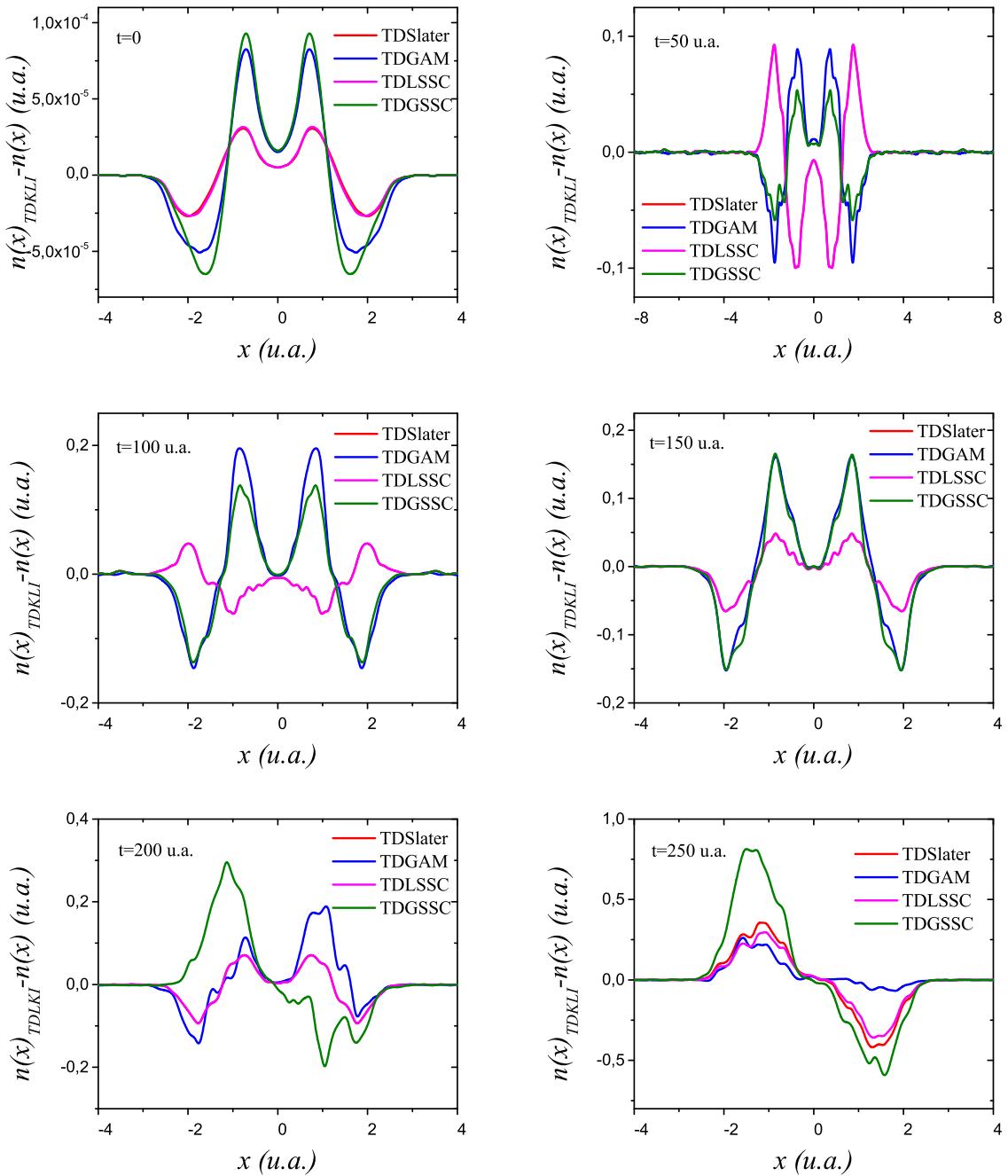


Figura 4.30 – Similar aos gráficos da Figura 4.25, entretanto associada aos gráficos da Figura 4.29.

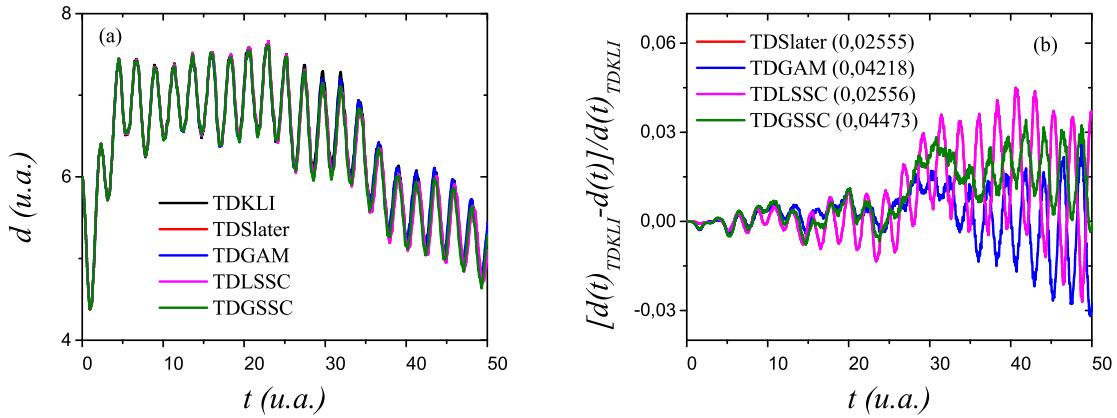


Figura 4.31 – Análogo à analise da Figura 4.26, porém, associada ao potencial externo representado pelo poço duplo que oscila, Figura 4.28. As curvas em vermelho e rosa se sobrepõem.

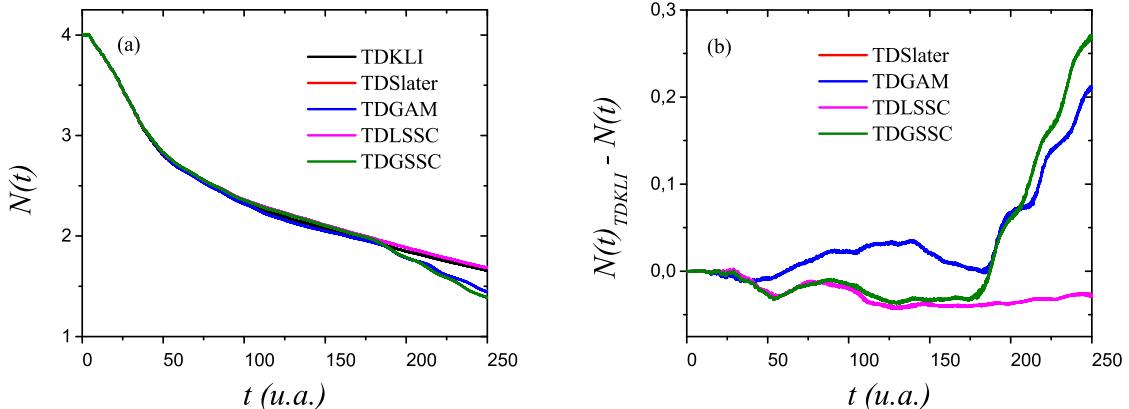


Figura 4.32 – Painel (a): número de elétrons ao longo do tempo de oscilação dos poços. Painel (b): a diferença do número de elétrons entre TDKLI e as demais abordagens de implementação.

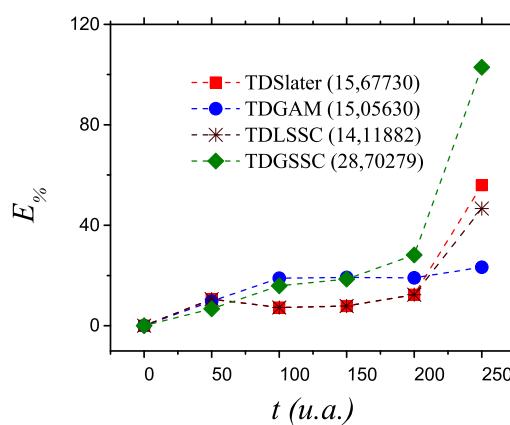


Figura 4.33 – Análogo à analise da Figura 4.27. Porém, vinculado aos gráficos da Figura 4.30.

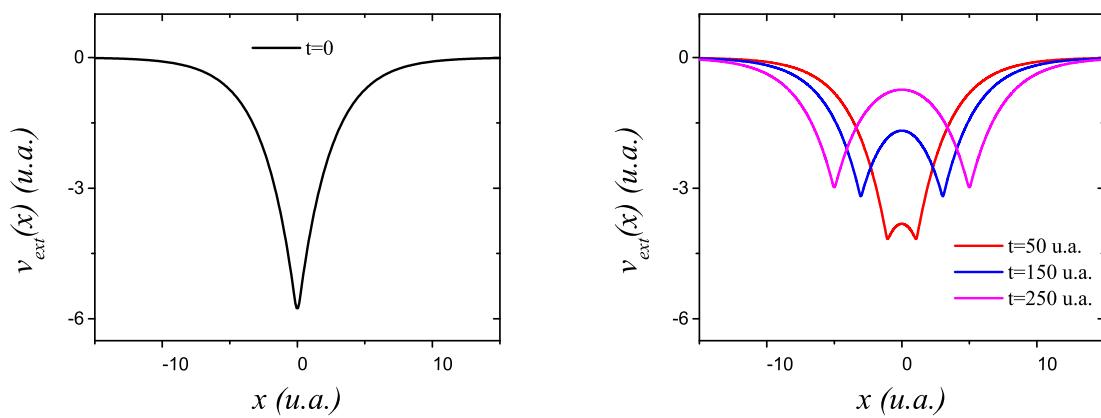


Figura 4.34 – Modelo de molécula de lítio unidimensional ($N = 6$), cujos núcleos estão separados inicialmente por uma distância igual a 0,2 u.a., se dissocia lentamente a cada instante de tempo até que, em $t = 250$ u.a., a separação nuclear seja igual a 10,0 u.a..

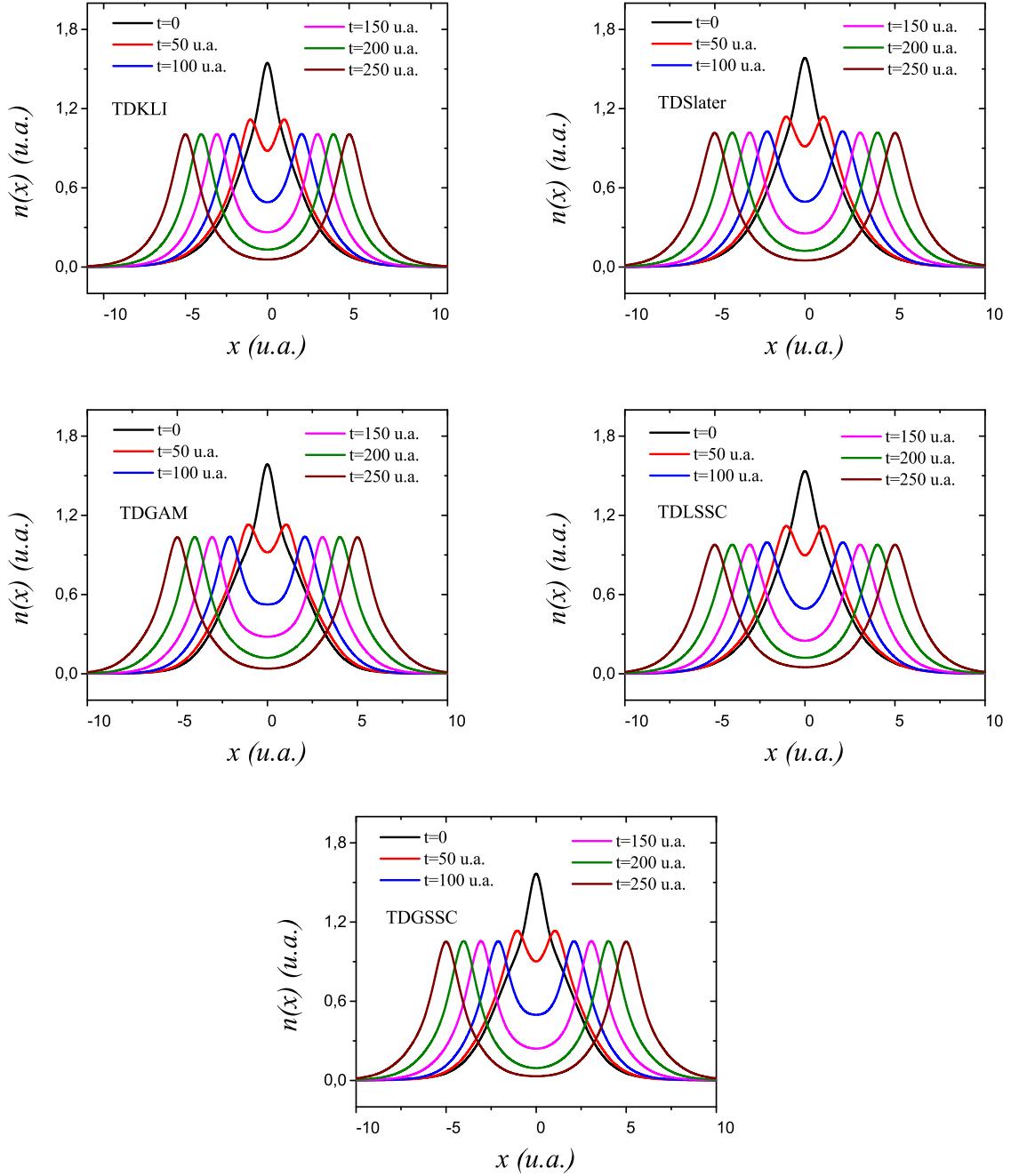


Figura 4.35 – densidade eletrônica associada à dissociação do modelo 1D de molécula de lítio, vinculado ao potencial externo nuclear da Figura 4.34. Os parâmetros de interação são $A = 1,071295$ e $\kappa = 0,419227$.

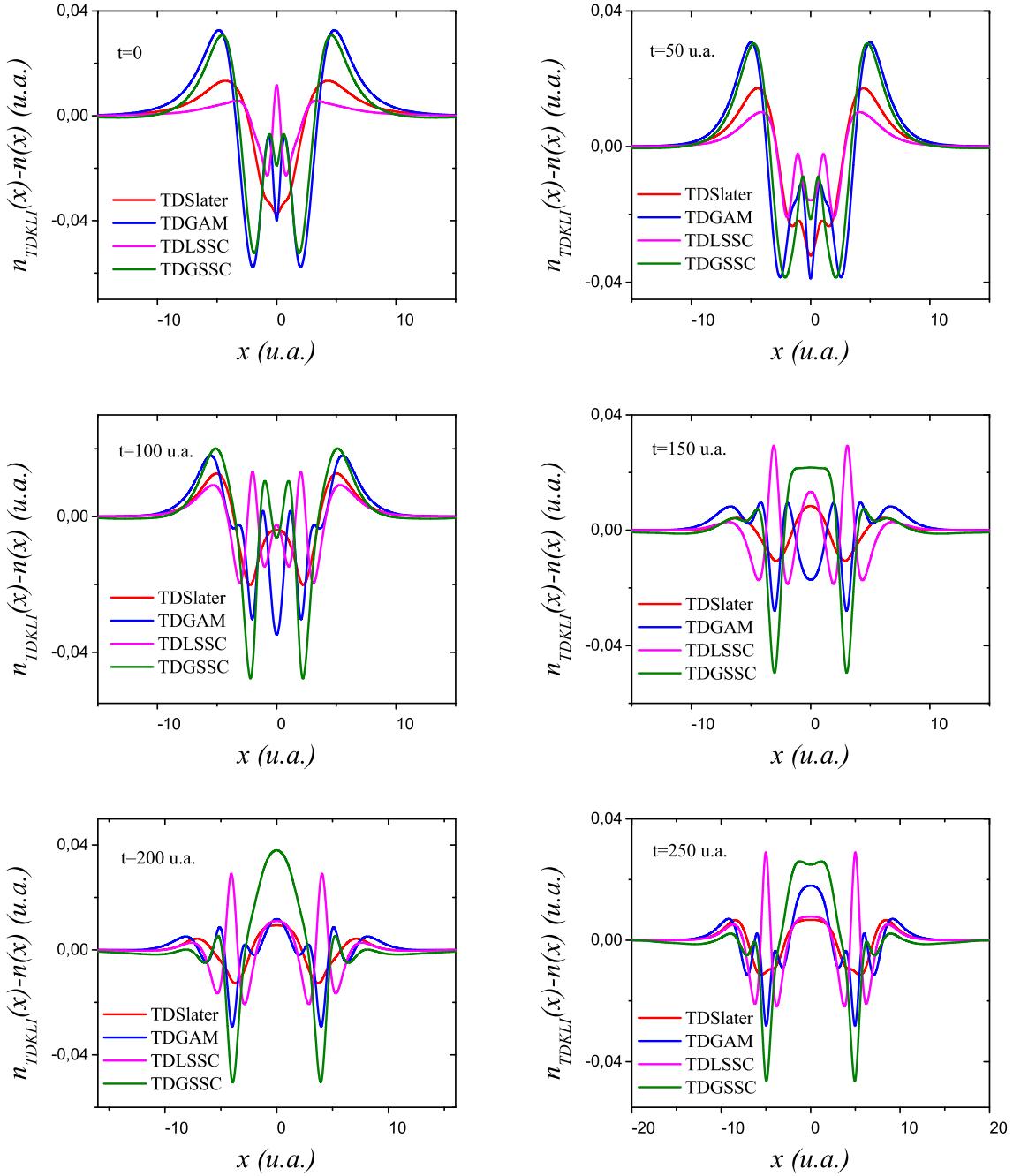


Figura 4.36 – Diferença das implementações em relação a TDKLI, associada aos gráficos da Figura 4.35.

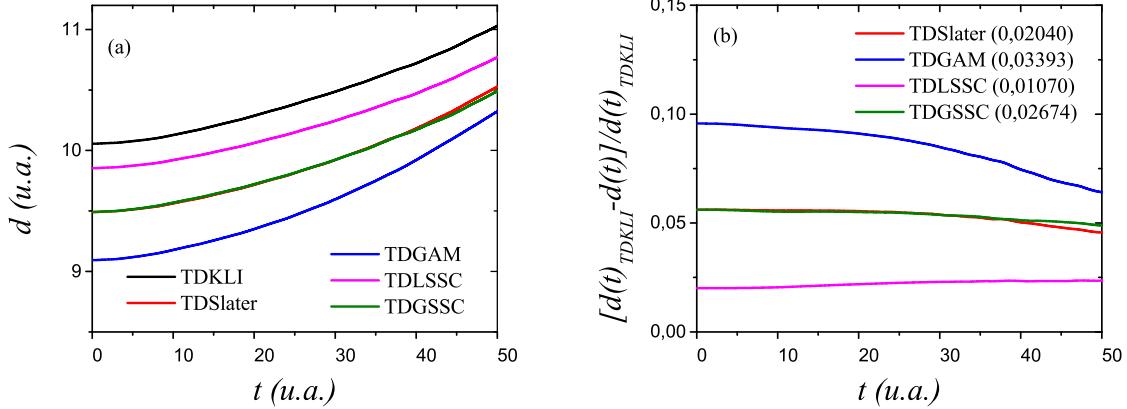


Figura 4.37 – Painel (a): momento de dipolo, calculado pela Equação (4.14), de cada abordagem durante a dissociação molecular, Figura 4.34. Painel (b): diferença do momento de dipolo entre as implementações e TDKLI. Os valores entre parênteses representam os erros relativos, calculados via Equação (4.16), no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = 250$ u.a.. Os parâmetros de interação são dados por $A = 1,071295$ e $\kappa = 0,419227$.

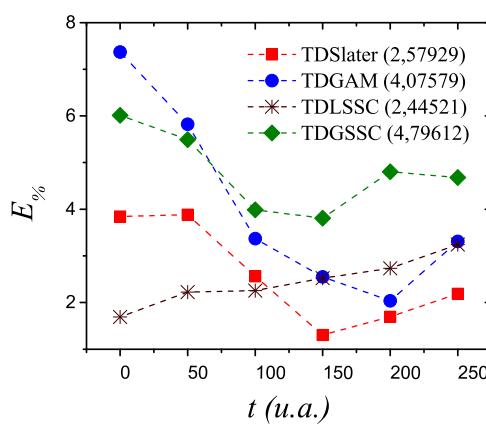


Figura 4.38 – Erros percentuais das implementações em relação a TDKLI, vinculado aos gráficos da Figura 4.36, sendo os valores entre parênteses os erros percentuais médios obtidos via média aritimética dos valores apresentados. As guias tracejadas não apresentam significado físico, funcionando apenas como um guia para os olhos.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A teoria do funcional da densidade (DFT) é considerada uma das principais ferramentas no tratamento da estrutura eletrônica da matéria, com aplicações na física e química. A formulação de Kohn-Sham (KS), proposta em 1965, permite a obtenção das propriedades de um sistema quântico de muitos corpos interagentes a partir de uma equação de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo que incorpora os efeitos de interação. Desde então, o desenvolvimento da DFT tem-se norteado por dois aspectos: (i) a construção de aproximações para o funcional de troca e correlação (XC) cada vez mais precisas e (ii) estratégias de implementação computacional dessas aproximações, que ainda as tornem factíveis de utilização nos mais variados sistemas quânticos.

Passados 20 anos desde a formulação KS, E. Runge e H. Gross demonstraram que o mesmo formalismo pode ser empregado para solucionar sistemas quânticos cujo potencial externo é variável com o tempo, originando a conhecida teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT). A exemplo da DFT, a construção de aproximações para o funcional XC mais precisas e de estratégias de implementação computacional são também desafios enfrentados pela TDDFT. Entre os funcionais aproximados para troca e correlação mais precisos, encontra-se uma classe que, além da densidade, depende explicitamente dos orbitais KS: são os chamados funcionais orbitais. O método exato para implementar computacionalmente os funcionais orbitais dependentes do tempo é o chamado TDOEP. Entretanto, o elevado custo computacional torna, na imensa maioria das situações, o seu emprego desvantajoso, necessitando de aproximações ou alternativas que evitem sua utilização.

Neste trabalho, apresentamos um estudo sistemático de sistemas unidimensionais, cujas partículas interagem via potencial de interação exponencial e estão vinculadas a potenciais externos que apresentam dependência temporal, considerando diferentes estratégias de implementação do funcional orbital PZSIC. Especificamente, consideramos três apro-

ximações para a TDOEP: TDKLI, TDSlater e TDGAM, bem como duas abordagens que o evitam: TDGSSC e TDLSSC, conhecidos como métodos de escalonamento. A comparação entre as estratégias foi efetuada a partir da análise das densidades e dos momentos de dipolo. Todos os cálculos TDDFT foram implementados utilizando a aproximação adiabática, ou seja, tomamos $(x) \rightarrow (x, t)$ nas equações dos funcionais dos casos estáticos, gerando as equações presentes na Tabela 4.1.

Inicialmente, via cálculo estático, determinamos o estado fundamental dos sistemas unidimensionais avaliados: poço potencial, poço potencial duplo e modelo de molécula de lítio, para todas as estratégias de implementação do funcional PZSIC: KLI, Slater, GAM, LSSC e GSSC. Posteriormente, a partir de um procedimento de propagação, cada sistema foi submetido a diferentes variações temporais do potencial externo, conduzindo-nos às abordagens dinâmicas TDKLI, TDSlater, TDGAM, TDLSSC e TDGSSC.

Com o objetivo de comparar as diferentes estratégias de implementação, optamos por estabelecer como referência a abordagem TDKLI, uma vez que é a aproximação mais precisa na comparação com o método exato TDOEP, ainda que, por se tratar de uma aproximação adiabática por construção, despreza os chamados efeitos de memória (que são de suma importância em cálculos TDDFT). A partir dos resultados obtidos, pudemos observar uma hierarquia na sequência de desempenho das estratégias na comparação com a referência TDKLI. Na maioria dos casos observados, TDLSSC e TDSlater apresentaram comportamento de densidade e de momento de dipolo muito próximos, com curvas aproximadamente sobrepostas e erros percentuais ou relativos exibindo diferenças mínimas entre si, além de estarem mais próximos da abordagem TDKLI. Com desempenho inferior, seguem TDGSSC e TDGAM, o que provavelmente pode ser justificado pelo fato de ambas serem abordagens inconsistentes em tamanho, ou seja, dependerem de grandezas integradas. Observamos ainda que a variação da interação entre as partículas, controlada a partir de parâmetros empíricos, não acarretou em mudanças significativas na sequência dos desempenhos mais precisos em cada caso estudado. É importante mencionar uma possível vantagem da abordagem TDLSSC frente a TDSlater: enquanto que a última depende da derivação funcional do funcional de energia XC em relação aos orbitais KS,

a primeira pode ser implementada inclusive sem que tal derivação precise ser efetuada. Sabendo que para funcionais mais modernos, inclusive a derivação funcional pode representar uma tarefa com relativa complexidade, a abordagem TDLSSC apresenta resultados animadores na perspectiva de aplicações futuras a outras classes de sistemas, além do caso tridimensional aqui não considerado.

É importante destacar que, ao que conhecemos, esta foi a primeira vez em que as aproximações TDLSSC e TDGSSC foram implementadas. Também, como perspectiva para futuros trabalhos, podemos mencionar a implementação da abordagem exata TDOEP, efetuando um estudo sistemático que a tome como referência, em vez de TDKLI, como realizado neste trabalho. Caberá então verificar se a hierarquia entre as diferentes abordagens de implementação do funcional orbital PZSIC será mantida e quais serão os erros entre as estratégias e o método exato. O estudo também poderá ser ampliado considerando potenciais externos e de interação diferentes dos empregados neste trabalho, com a finalidade de verificar se os resultados aqui obtidos são mantidos. Por fim, nas Figuras 4.9, 4.27 e 4.38 observamos que há intervalos de aumento e redução dos erros relativos entre as densidades eletrônicas comparadas à densidade de TDKLI. Assim, futuramente, é interessante analisar as mesmas situações durante um intervalo de tempo superior para averiguar uma possível condição cíclica.

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 RUNGE, E.; GROSS, E. **Density-functional theory for time-dependet systems..** Physical Review Letters, v. 52, n. 12, p. 997-1000, 2016.
- 9 MAITRA, N. T. **Perspective: Fundamental aspects of time-dependent density functional theory..** The Journal of Chemical Physics, v. 144, n. 22, p. 220901, 2016.

- 10 BURKE, K.; WERSCHNIK, J.; GROSS, E. **Time-dependent density functional theory: past, present, and future..** The Journal of Chemical Physics, v. 123, n. 6, p. 062206, 2005.
- 11 KÜMMEL, S.; KRONIK, L. **Orbital-dependent density functionals: theory and applications.** Review of Modern Physics, v. 80, n. 1, p. 3-60, 2008.
- 12 GRABO, T.; KREIBICH, T.; KURTH, S.; GROSS, E. **Orbital functionals in density functional theory: the optimized effective potential method.** In: ANISINOV, V. (Ed.). Strong coulomb correlations in electronic structure calculations: beyond the local density approximation, p. 203-296, 2000.
- 13 KÜMMEL, S.; PERDEW, J. **Optimized effective potential made simple: orbital functionals, orbital shifts, and the exact Kohn-Sham exchange potential.** Physical Review B, v. 68, n. 3, p. 35103, 2003.
- 14 ULLRICH, C.; GOSSMANN, U.; GROSS, E. **Time-dependent optimized effective potential.** Physical Review Letters, v. 74, n. 6, p. 872-875, 1995.
- 15 KRIEGER, J.; LI, Y.; IAFRATE, G. **Systematic approximations to the optimized effective potential: application to orbital-density-functional theory.** Physical Review A, v. 46, n. 9, p. 5453-5458, 1992.
- 16 ULLRICH, C.; REINHARD, P.; SURAUD, E. **Simplified implementation of interaction correction in sodium clusters.** Physical Review A, v. 62, n. 5, p. 53202, 2000.
- 17 CAFIERO, M.; GONZALEZ, C. **Approximate self-consistent potentials for density-functional-theory exchange-correlation functionals.** Physical Review A, v. 41, n. 4, p. 42505, 2005.
- 18 LIMA, M. et al **Simple implementation of complex functionals: Scaled self-consistency..** The Journal of Chemical Physics, v. 126, n. 14, p. 144107, 2007.
- 19 VIEIRA, D. **Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos.** Tese (Doutorado)

- rado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 20 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.
- 21 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.
- 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 THIELE, M.; GROSS, E.; KÜMMEL, S. **Adiabatic approximation in nonperturbative time-dependent density-functional theory.** Physical Review Letters, v. 100, n. 15, p. 153004, 2008.
- 24 VIEIRA, D. **Estudo das Oscilações de Friedel em Modelos de Metais Unidimensionais.** Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 25 BORN, M; OPPENHEIMER, R. **Zur quantentheorie der moleküle.** Annals of Physics, v. 84, n. 4, p. 457-484, 1927.
- 26 AYERS, P.; MORRISON, R.; PARR, R. **Fermi-Amaldi model for exchange-correlation: atomic excitation energies from orbital energy differences.** Molecular Physics, v. 103, n. 15-16, p. 2061-2072, 2005.
- 27 SVANE, A. GUNNARSSON, O. **O transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism.** Physical Review Letters, v. 65, n. 9, p. 1148-1151, 1990.
- 28 GOEDECKER, S.; UMBRIGAR, C. **Critical assessment of the self-interaction-corrected local-density-functional method and its algorithmic implementation.** Physical Review A, v. 55, n. 3, p. 1765-1771, 1997.

- 29 CLAKE, P.; METIU, H. **The importance of self-interaction and nonlocal exchange corrections to the density functional theory of intracavity electrons in Na-doped sodalites.** The Journal of Chemical Physics, v. 110, n. 15, p. 7457-7466, 1999.
- 30 COHEN, A.; MORI-SANCHEZ, P.; YANG, W. **Insights into current limitations of density functional theory.** Science, v. 321, n. 5890, p. 792, 2008.
- 31 CORTONA, P. **New self-interaction-corrected local-density approximation to the density functional theory.** Physical Review A, v. 34, n. 2, p. 769-776, 1986.
- 32 UNGERM H. **Self-interaction correction with an explicitly density-dependent functional.** Physics Letters A, v. 284, n. 2-3, p. 124-129, 2001.
- 33 VOSKO, S.; WILK, L. **A comparison of self-interaction-corrected local correlation energy functionals.** Journal of Physics B: atomic and molecular physics, v. 16, n. 20, p. 3687-3702, 1983.
- 34 ODASHIMA, M.; CAPELLE, K. **Nonempirical hyper-generalized-gradient functionals constructed from the Lieb-Oxford bound.** Physical Review A, v. 79, n. 6, p. 062515, 2009.
- 35 ULLRICK, C.; YANG, Z. **A brief compendium of time-dependent density functional theory..** Brazilian Journal of Physics, v. 44, n. 1, p. 154-188, 2014.
- 36 WIJEWARDANE, H. O. **Nonlinear intersubband dynamics in semiconductor nanostructures.** Tese (Doctor of Philosophy) - Faculty of the Graduate School, University of Missouri, Columbia, 2007.
- 37 VAN LEEUWEN, R. **Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory.** Physical Review Letters, v. 82, n. 19, p. 3863, 1999.
- 38 ULLRICK, C. **Time-dependent density-functional theory Concepts and Applications..** Oxford University Press Inc. New York, 2012.
- 39 VARGA, R. R. **Matrix iterative analysis.** Prentice-Hall, New Jersey, 1962.

- 40 EBERLY, J. H.; SU, Q.; JAVANAINEM, J. **High-order harmonic production in multiphoton ionization**. Journal of the Optical Society of America B, v. 6, p. 1289-1298, 1989.
- 41 ELLIOTT, P.; CANGI, A.; PITTALE, 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.
- 42 WIJEWARDANE, H. O.; ULLRICK, C. **Real-time electron dynamics with exact-exchange time-dependent density-functional theory**. Physical Review Letters, v. 100, n. 5, p. 56404, 2008.

Apêndice A Dedução da Equação OEP

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

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

Via teoria de perturbação em primeira ordem, podemos extrair a variação $\delta \psi_{k\alpha}$ em função de $\delta v_{KS,\beta}$, conforme a seguir.

$$H = H_0 + \lambda V \tag{A.2}$$

com

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

e

$$H \Psi_{k\alpha} = E_{k\alpha} \Psi_{k\alpha}. \tag{A.4}$$

Admitindo que

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

e

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

podemos escrever que

$$\begin{aligned}
 (H_0 + \lambda V) &\left[\psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right] \\
 &= \left[\varepsilon_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right] \left[\psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \right].
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

Igualando as várias ordens em λ , obtemos

$$H_0 \psi_{k\alpha}^{(1)} + V \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \psi_{k\alpha}^{(1)} + \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} \psi_{k\alpha}^{(0)}. \tag{A.8}$$

Porém

$$\psi_{k\alpha}^{(1)} = \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)}, \quad (\text{A.9})$$

então

$$H_0 \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)} + V \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)} + \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} \psi_{k\alpha}^{(0)} \quad (\text{A.10})$$

e

$$\sum_m C_{mk} \varepsilon_{m\alpha}^{(0)} \psi_{m\alpha}^{(0)} + V \psi_{k\alpha}^{(0)} = \varepsilon_{k\alpha}^{(0)} \sum_m C_{mk} \psi_{m\alpha}^{(0)} + \varepsilon_{k\alpha}^{(1)} \psi_{k\alpha}^{(0)}. \quad (\text{A.11})$$

Ao multiplicarmos escalarmente por $\psi_{j\neq k,\alpha}^{(0)}$ e integrar sobre todo o espaço, obtemos

$$C_{jk} = \frac{\langle \psi_{j\alpha}^{(0)} | V | \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{j\alpha}^{(0)}} \quad (\text{A.12})$$

e, portanto,

$$\psi_{k\alpha}^{(1)} = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{m\alpha}^{(0)} | V | \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{m\alpha}^{(0)}} \psi_{m\alpha}^{(0)}. \quad (\text{A.13})$$

Se, em vez de utilizarmos o parâmetro λ reescrevermos o Hamiltoniano perturbado como

$$H = H_0 + \delta V \quad (\text{A.14})$$

com

$$\Psi_{k\alpha} = \psi_{k\alpha} + \delta\psi_{k\alpha} + \dots \quad (\text{A.15})$$

$$E_{k\alpha} = \varepsilon_{k\alpha} + \delta\varepsilon_{k\alpha} + \dots \quad (\text{A.16})$$

chegaremos ao seguinte resultado

$$\delta\psi_{k\alpha} = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{m\alpha} | \delta V | \psi_{k\alpha} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \psi_{m\alpha}, \quad (\text{A.17})$$

que, aplicado ao potencial efetivo KS, nos conduz a

$$\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}') = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\langle \psi_{m\alpha} | \delta v_{\text{KS},\alpha} | \psi_{k\alpha} \rangle}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \psi_{m\alpha}(\mathbf{r}'). \quad (\text{A.18})$$

Com isso,

$$\frac{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{\text{KS},\beta}(\mathbf{r}'')} = \delta_{\alpha,\beta} \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}'')}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \psi_{m\alpha}(\mathbf{r}'), \quad (\text{A.19})$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{\delta\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta v_{\text{KS},\beta}(\mathbf{r}'')} = \delta_{\alpha,\beta} G_{\text{KS},k\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}'') \quad (\text{A.20})$$

com

$$G_{\text{KS},k\alpha} = \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}'')}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \quad (\text{A.21})$$

sendo a função de Green Kohn-Sham.

Para a densidade, por sua vez, temos que

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

e então

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

Assim via Equação (A.19) obtermos

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

Multiplicando ambo os lados da Equação (A.1) por $\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})/\delta v_{\text{KS},\varsigma}(\mathbf{r}''')$ e somando sobre todo o espaço de spin, teremos

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

Mas,

$$\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') \delta_{\beta,\varsigma} = \sum_{\sigma} \int \frac{\delta v_{\text{KS},\beta}(\mathbf{r}'')}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \frac{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta v_{\text{KS},\varsigma}(\mathbf{r}''')} d^3r. \quad (\text{A.26})$$

Então,

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

Trocando r por r' , r''' por r e α por σ , teremos

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

Resultando na Equação OEP

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

com

$$u_{\text{xc},k\sigma}[n](\mathbf{r}') = \frac{1}{\psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}')} \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{orb}}[\{\psi_{m\sigma}\}]}{\delta \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}')}. \quad (\text{A.30})$$

Na Equação (A.29) o potencial local multiplicativo $v_{\text{xc},\sigma}[n](\mathbf{r}')$ não aparece isolado explicitamente, devendo ser iterado à auto-consistência. Há maneira alternativa de reescrever a equação de tal forma que permite uma visão mais nítida de possíveis aproximações a serem feitas em sua solução. Primeiramente, reescrevemos (A.29) como

$$\sum_k^{N_\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) + c.c. = 0 \quad (\text{A.31})$$

com

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

Posteriormente:

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

uma vez que

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

e com as definições

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

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

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

Com isso,

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

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

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

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

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

e assim,

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

Porém,

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

Logo,

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

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

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

Conforme descrito na Seção 2.6, a primeira das simplificações para a Equação OEP consiste em desprezar os dois últimos termos da equação anterior, conduzindo-nos à aproximação KLI. No entanto, em retrospectiva histórica, a primeira maneira de se obter a Equação KLI seguiu um caminho diferente, aproximando a função de Green KS (A.21) como:

$$\begin{aligned}
 G_{\text{KS},k\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') &= \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \frac{\psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'')\psi_{m\alpha}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{k\alpha} - \varepsilon_{m\alpha}} \\
 &\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} \sum_{m(m \neq k)}^{\infty} \psi_{m\alpha}^*(\mathbf{r}'')\psi_{m\alpha}(\mathbf{r}') \\
 &\approx \frac{1}{\Delta\varepsilon} [\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') - \psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}'')\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}')].
 \end{aligned} \tag{A.44}$$

Substituindo o resultado da Equação (A.44) na Equação OEP (A.29), obteremos a aproximação KLI:

$$v_{\text{xc},\sigma}^{\text{KLI}}[n](\mathbf{r}) = \sum_k^{N_\sigma} \frac{|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \{u_{\text{xc},k\sigma}[n](\mathbf{r}) + \bar{v}_{\text{xc},k\sigma}^{\text{KLI}}[n] - \bar{u}_{\text{xc},k\sigma}[n]\} + c.c. \tag{A.45}$$