MÉTODOS DE MUITOS CORPOS: DO FORMALISMO DE SCHRÖDINGER À TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Jordan Cidral Santos, Daniel Vieira

INTRODUÇÃO

A descrição de sistemas com muitos elétrons exige aproximações que conciliem a interação eletrônica e a viabilidade computacional. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) oferece uma formulação baseada na densidade eletrônica, enquanto modelos unidimensionais permitem investigar suas aproximações com menor custo numérico. Este trabalho tem como objetivo construir a base conceitual e computacional de um modelo DFT unidimensional autoconsistente, articulando a solução da equação radial do hidrogênio, o estudo guiado dos fundamentos da DFT e a formulação de um sistema com interação coulombiana suavizada. A literatura de referência orienta essa construção e sua futura validação (Silva, 2017; Wagner et al., 2012).

DESENVOLVIMENTO

O percurso iniciou-se pela separação da equação de Schrödinger em coordenadas esféricas. Definindo $u(r) = rR(r)$, a equação radial do hidrogênio, em unidades atômicas, assume a forma

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{r}\right]u(r) = Eu(r) \qquad (1)$$

Foram empregados os métodos de shooting e de discretização por diferenças finitas, que está associada a uma matriz hamiltoniana tridiagonal. Consideraram-se a regularidade na origem, o decaimento a grandes distâncias e a normalização de u. Os resultados foram analisados a partir das funções radiais e da densidade de probabilidade radial $P(r) = |u(r)|^2 = r^2|R(r)|^2$, tendo como referências $E_n = -1/(2n^2)$ e o número de nós radiais $n - \ell - 1$.

O estudo de muitos elétrons abrangeu as aproximações de Hartree e Hartree–Fock, o papel da antissimetria na troca e a correlação além de um único determinante. Em seguida, foram estudados os teoremas de Hohenberg–Kohn e o esquema de Kohn–Sham, que introduz um sistema auxiliar não interagente com a mesma densidade do sistema físico. Essa sequência fundamentou a construção do modelo 1D (Silva, 2017).

Adotou-se a interação soft-Coulomb, com parâmetro de suavização $a = 1$ em unidades atômicas, tanto para a atração nuclear quanto para a repulsão eletrônica (Wagner et al., 2012):

$$v_{ext}(x) = -\frac{Z}{\sqrt{x^2 + a^2}}, \quad w(x - x') = \frac{1}{\sqrt{(x - x')^2 + a^2}} \qquad (2)$$

As equações de Kohn–Sham e a reconstrução da densidade são dadas por

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + v_{\mathrm{KS}}[n](x)\right]\varphi_i(x) = \varepsilon_i\varphi_i(x), \qquad (3)$$

$$n(x) = \sum_i f_i|\varphi_i(x)|^2 \qquad (4)$$

O potencial efetivo é $v_{KS} = v_{ext} + v_H + v_x + v_c$, com potencial de Hartree sendo:

$$v_H(x) = \int n(x')w(x - x')dx' \qquad (5)$$

Para o caso não polarizado, a aproximação da densidade local (LDA) utiliza as energias de troca e correlação do gás homogêneo com a mesma interação 1D:

A energia de troca por elétron é obtida do gás homogêneo 1D (Wagner et al., 2012), com vetor de Fermi $k_F = \pi n/2$:

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{n}{2}\int_0^{\infty} \frac{sin^2\, y}{y^2\sqrt{y^2 + {k_F}^2}}\, dy \qquad (6)$$

A energia de correlação por elétron utiliza a parametrização de Helbig et al., adotada por Wagner et al. (2012). Para a = 1 e polarização nula, definindo $r_s = 1/(2n)$, obtém-se:

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2}\frac{r_s + 0{,}012827{r_s}^2}{18{,}40 + 7{,}501{r_s}^2 + 0{,}10185{r_s}^3} ln[1 + 1{,}511r_s + 0{,}258{r_s}^{4{,}424}] \qquad (7)$$

Os potenciais locais de troca e correlação que entram nas equações de Kohn–Sham são calculados separadamente por:

$${v_x}^{LDA}(x) = \frac{d[n\varepsilon_x(n)]}{dn} \qquad (8)$$

$${v_c}^{LDA}(x) = \frac{d[n\varepsilon_c(r_s)]}{dn} \qquad (9)$$

A implementação do ciclo autoconsistente está em organização. O procedimento previsto resolve as equações discretizadas, atualiza a densidade e reconstrói os potenciais até a convergência. A primeira solução utiliza somente o potencial externo; sua densidade normalizada é adotada integralmente, e as atualizações seguintes empregam mistura de densidades normalizadas, preservando N.

RESULTADOS

A etapa radial produziu as funções e distribuições de probabilidade apresentadas nas Figuras 1 e 2. O estado 1s não apresenta nó radial, enquanto o estado 2s apresenta um nó, em concordância com a estrutura esperada. As distribuições mostram o aumento da extensão espacial para os estados excitados e distinguem a função radial de sua interpretação probabilística. Esses resultados fornecem uma base para reutilizar a discretização do operador cinético nas equações de Kohn–Sham. A análise apresentada é qualitativa, ainda não inclui uma avaliação sistemática dos erros.

Na parte de DFT, o resultado alcançado é a formulação do modelo 1D, com definição da interação, dos termos do potencial efetivo e do procedimento de atualização da densidade. Não há, nesta etapa, resultados numéricos do ciclo autoconsistente ainda. A comparação de energias e densidades com os sistemas de referência de Wagner et al. (2012) constitui a etapa de validação a ser realizada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho conectou a solução de um problema quântico com referência analítica à formulação de um modelo DFT 1D. Os resultados radiais e o estudo guiado estabeleceram a base necessária para avançar à implementação autoconsistente. A continuidade concentra-se na convergência numérica e na comparação de energias e densidades, permitindo avaliar o alcance e as limitações das aproximações locais adotadas.

Palavras-chave: equação de Schrödinger; teoria do funcional da densidade (DFT); modelo unidimensional; ciclo autoconsistente (SCF).

ANEXOS

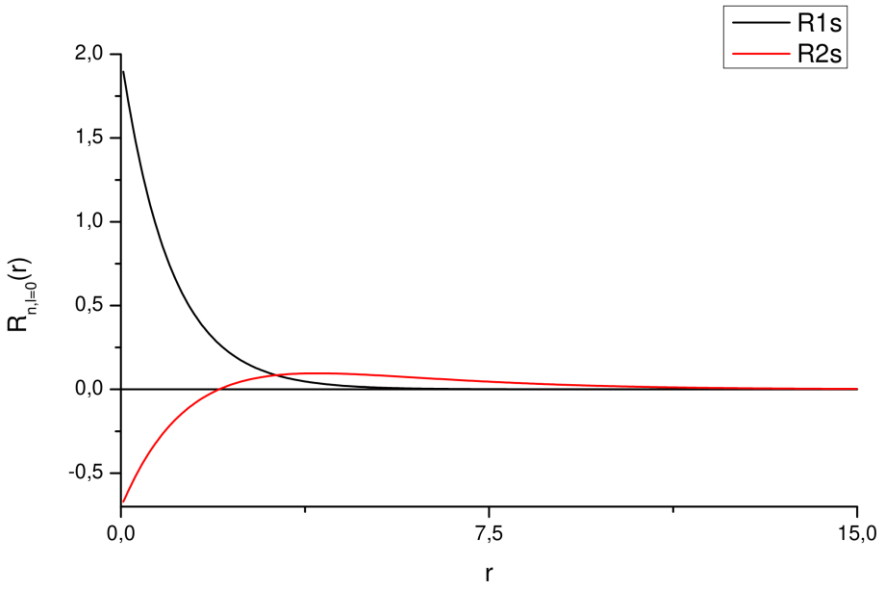


Figura 1. *Funções radiais dos estados 1s e 2s do hidrogênio; o estado 2s apresenta um nó radial.*
Fonte: elaborado pelo autor.

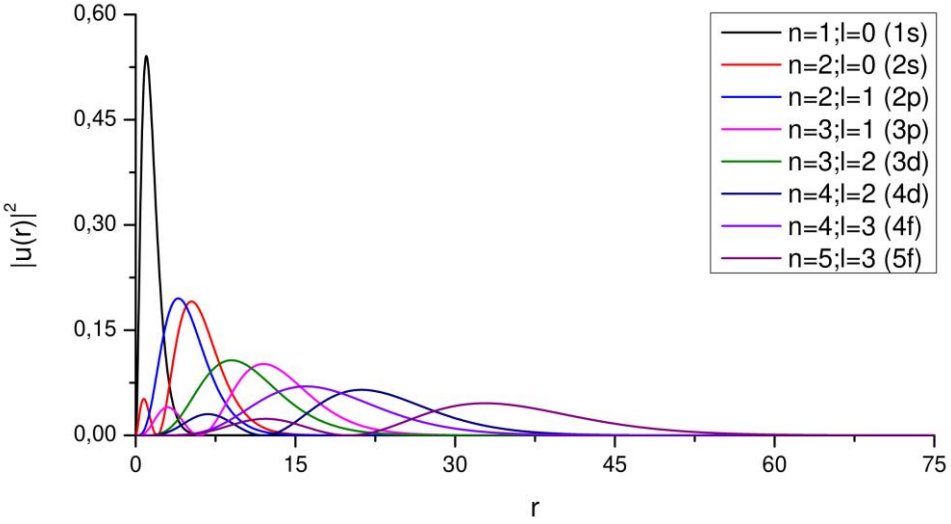


Figura 2. *Densidades de probabilidade radial do hidrogênio para diferentes estados quânticos, evidenciando a extensão espacial dos estados excitados.*
Fonte: elaborado pelo autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SILVA, José Wildon Oliveira da. Construção de potenciais de troca e correlação para sistemas quânticos unidimensionais fortemente interagentes. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2017.

WAGNER, Lucas O.; STOUDENMIRE, E. M.; BURKE, Kieron; WHITE, Steven R. Reference electronic structure calculations in one dimension. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, p. 8581–8590, 2012. DOI: 10.1039/C2CP24118H.