

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

João Alfíeres Andrade de Simões dos Reis

*Introdução à Teoria do Funcional da Densidade  
Dependente do Tempo*

SÃO LUÍS, JANEIRO DE 2015

João Alfíeres Andrade de Simões dos Reis

*Introdução à Teoria do Funcional da Densidade  
Dependente do Tempo*

Monografia apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Área de concentração: Mecânica Quântica; Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)

Orientador:

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz

SÃO LUÍS, JANEIRO DE 2015

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca Setorial - CCET/UFMA

Reis, João Alfíeres Andrade de Simões dos

Introdução à Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo/ João Alfíeres Andrade de Simões dos Reis. - São Luís, 2015.

69 f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Maranhão, Curso de Física, 2015.

1. Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT).
2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). I. Título.

CDU 538.9

João Alfíeres Andrade de Simões dos Reis

*Introdução à Teoria do Funcional da Densidade  
Dependente do Tempo*

Monografia apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Área de concentração: Mecânica Quântica; Teo-  
ria do Funcional da Densidade (DFT) e Teoria  
do Funcional da Densidade Dependente do Tempo  
(TDDFT)

Aprovado em: 23/01/2015 .

**Comissão Examinadora**



---

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz. - UFMA (Orientador)



---

Prof. Dr. Antônio Pinto Neto. - UFMA



---

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal - UFMA

## *Agradecimentos*

A Deus, pois sem ele nada disso seria possível.

Aos meus pais pelo apoio incondicional, pela grande paciência, amizade e dedicação que sempre tiveram por mim e pelas minhas irmãs.

Ao meu orientador, Prof. Eduardo Moraes Diniz, pela amizade e por todo o conhecimento ensinado.

Ao Prof. Antônio Pinto Neto pela grande amizade, pelos ensinamentos, pelos conselhos e por ser uma referência tanto profissional quanto pessoal.

Ao meu grande amigo, Marcos Lima Dias, pela grande amizade construída, pelas longas discussões sobre os mais variados temas e pelos ensinamentos.

A todos do departamento de Física da UFMA, em especial, ao Professor Jerias Alves Batista, com quem tive o privilégio de fazer muitas disciplinas e aprender muita Física, e ao Professor Carlos William pelos ensinamentos durante as disciplinas ministradas e pelos conselhos dados.

Às minhas irmãs, Emanuela e, em especial, Hiasmyn pela paciência e compreensão durante todos esse anos.

A todos os amigos que conquistei durante a minha jornada na UFMA, em especial Letícia Lisboa, Vinicius (Vini), Daniel (Dandan), João Luís (Tenório), Santiago (Santi), Lucas (Justin, Cabeludo), Welligton, Kayman, Zaqueu (Sândalos), Zaquiel, Antônio Luís, Ednilson, Elivaldo, Elaine, Leonilson e Wildson.

A todos os alunos do grupo PET-Física.

A todos os alunos do LSIM, em especial, Rosinete e Jerdson que sempre me auxiliaram no laboratório.

À minha família que sempre me incentivou a lutar pelos meus objetivos.

A todos os meus primos, em especial, Monique, Raiane, Fellipe e Danillo por todo o incentivo.

Ao Mec/Sesu pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a minha formação.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.”

Sir Charlie Chaplin

## Resumo

Faremos uma breve abordagem dos aspectos mais importantes das aproximações de Hartree, Hartree-Fock, Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac que levaram ao desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), além de sua extensão para sistemas com dependência temporal conhecida como Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT).

Palavras Chave: Aproximações de Hartree, Hartree-Fock, Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac; DFT; TDDFT.

## **Abstract**

We will briefly address the most important aspects of Hartree, Hartree-Fock, Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac approximations that lead to the development of Density Functional Theory (DFT) and its extension to systems with time dependence, known as Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT).

Keywords: Hartree, Hartree-Fock, Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac approximations; DFT; TDDFT.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introdução à Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>3</b>
2.1	Sistemas multieletrônicos . . . . .	3
2.2	Métodos Básicos . . . . .	4
2.2.1	Aproximação de Hartree . . . . .	4
2.2.2	Aproximação de Hartree-Fock . . . . .	10
2.2.3	Aproximação de Thomas-Fermi . . . . .	15
2.2.4	Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac . . . . .	22
2.3	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	26
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	26
2.3.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo</b>	<b>37</b>
3.1	Preliminares . . . . .	37
3.2	O Teorema de Runge-Gross . . . . .	38
3.3	Equações de Kohn-Sham dependentes do tempo . . . . .	42
3.4	Teoria da Resposta Linear . . . . .	43
3.5	Energias de Excitação . . . . .	45
3.5.1	Excitações via teoria da resposta linear . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	<b>50</b>
<b>A</b>	<b>Resposta Linear</b>	<b>51</b>
<b>B</b>	<b>Energias de Excitação</b>	<b>55</b>

# Lista de Figuras

2.1	O potencial efetivo, a energia de Fermi e os estados ocupados . . . . .	18
2.2	Solução da equação de Thomas-Fermi para átomos neutros. . . . .	20
2.3	Função distribuição radial para o átomo de Hg. A linha contínua representa a aproximação de Thomas-Fermi e a linha tracejada representa a aproximação de Hartree. . . . .	21
2.4	Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas pequenas denotam a solução usual da equação de Schrödinger onde o potencial externo determina todos os estados do sistema, inclusive o estado fundamental e sua densidade. A seta grande, rotulada com $HK$ , indica o conteúdo do teorema de Hohenberg-Kohn, o qual completa o ciclo. . . . .	27
2.5	Representação esquemática do <i>ansatz</i> de Kohn-Sham. A notação $HK_0$ indica o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não interagente. As setas rotuladas com $KS$ fornece a conexão entre ambos os sistemas de muitos corpos e o não interagente. Assim, a seta rotuladas $KS$ indica uma relação unívoca entre os sistemas. Portanto, em princípio, a solução do problema de partículas independentes nos fornece todas as propriedades do sistema interagente original. . . . .	30
2.6	Representação esquemática do <i>loop</i> auto-consistente para a obtenção da solução das equações de Kohn-Sham [8]. . . . .	35
3.1	O primeiro cenário da evolução temporal: o potencial externo é estático, porém o sistema inicia-se em um estado fora do equilíbrio. A densidade então oscila para frente e para trás . . . . .	38
3.2	O segundo cenário da evolução temporal: O sistema inicia-se a partir do estado fundamental e evolui sob a influência de um potencial externo que é ligado no tempo inicial $t_0$ . . . . .	38
3.3	Seção transversal da foto - absorção total do xenon versus a energia do foton na vizinhança limiar 4d. A linha sólida representa os cálculos obtidos via TDDFT e os "x" são os resultados experimentais [9]. . . . .	46

# Lista de Tabelas

2.1	Diferença entre as energias cinéticas do sistema interagente e não interagente [3]. . . . .	32
3.1	Energias de excitação $^1S \rightarrow ^1P$ para alguns átomos. $\Omega_{Experimental}$ indica os resultados experimentais encontrados em [9]. . . . .	48
3.2	Comparação da energia de excitação para o Hélio neutro, calculado a partir do potencial de troca e correlação exato [9]. SPA significa “single pole approximations”, enquanto “completa” significa solução da equação (3.55) negligenciando estados contínuos. . . . .	49

# Capítulo 1

## Introdução

O interesse em compreender a estrutura da matéria levou muitos cientistas do século XX ao desenvolvimento de modelos que pudessem fornecer explicações para os experimentos da época. Essa motivação culminou no desenvolvimento da mecânica quântica. O formalismo que ganhou notoriedade nesta época e, até hoje é usado, foi desenvolvido por Erwin Schrödinger em 1926. Schrödinger desenvolveu uma equação que permite calcular a forma das ondas de de Broglie. O grande sucesso dessa teoria em explicar o átomo de hidrogênio levou os cientistas da época a aplicar esse formalismo a átomos cada vez maiores. No entanto, constatou-se que o nível de dificuldade em resolver tal equação crescia espantosamente à medida que o número de elétrons crescia. Para se ter ideia, apenas o átomo de Hidrogênio possui solução analítica, o que não é o caso, por exemplo, do átomo de Hélio, que possui apenas dois elétrons.

Apesar de conseguir descrever o caráter quântico da matéria, se não pudermos resolver a equação de Schrödinger, não teremos o conhecimento das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. Portanto, a procura de métodos que pudessem solucionar essa equação para um sistema constituído de muitos corpos moveu grandes cientistas. Modelos bastante conhecidos, por usar “técnicas baseadas em função de onda” [1], foram muito utilizados. Tal técnica baseia-se em escrever as funções de onda em termos de um determinante de Slater; essa escolha é razoável, pois assegura que o princípio de exclusão de Pauli não será violado. Dois modelos notórios que empregam essa técnica são conhecidos na literatura como aproximações de Hartree e Hartree-Fock. Apesar de conseguir solucionar a equação de Schrödinger, essa metodologia acaba não sendo muito útil, pois se estivermos tratando de um sistema de  $N$ -elétrons, precisaremos de  $N$  funções de onda (ou orbitais) que, na prática, acaba não sendo tão viável quando lidamos com sistemas extensos. Uma forma de contornar esse problema surgiu em 1927 com os trabalhos de Thomas e Fermi, onde eles passaram a descrever um sistema multieletrônico através da densidade eletrônica, a qual foi aproximada pela de um gás homogêneo de elétrons. Esse método tem a vantagem de poder caracterizar todo o sistema conhecendo-se apenas a função densidade e é muito útil, pois não nos limita ao tamanho do sistema. Porém, por se tratar de uma aproximação de elétrons não interagentes acaba não sendo tão precisa. Uma extensão desse trabalho foi proposta por Dirac em 1930, levando-se em consideração a interação elétron-elétron e, portanto, obtendo um modelo que descrevia melhor as propriedades físicas. Contudo, o modelo de Dirac ainda trata os elétrons como um gás homogêneo e sabemos que esta aproximação só é válida se considerarmos pequenas

regiões. Assim, mesmo preciso, temos um formalismo longe de descrever sistemas reais.

As ideias de Thomas-Fermi-Dirac tornam o problema multieletrônico fundamentalmente mais simples, mas não garantem validade genérica. Os primeiros a demonstrar o caráter geral dessa teoria foram P. Hohenberg e W. Kohn (HK) em 1964. No artigo intitulado *Inhomogeneous electron gas* [2], eles legitimaram o uso da densidade eletrônica como uma variável fundamental, permitindo, a partir de então, a construção de funcionais. Mostraram também que o estado fundamental do modelo de Thomas-Fermi pode ser considerado como uma aproximação de uma teoria mais geral e exata conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [3]. Essa teoria foi construída sob dois teoremas; o primeiro assegura a unicidade da densidade eletrônica e o segundo, a existência de um funcional para a energia total, além de um princípio variacional exato. Apesar de estruturar toda a DFT, HK não estabeleceram um modo de determinar esses funcionais. Essa tarefa ficou a cargo de W. Kohn e L. J. Sham (KS) [4] que, em 1965, propuseram um método bastante eficiente para determinar a densidade eletrônica. Para resolver o problema, eles trocaram o sistema original por um sistema auxiliar cuja interação eletrônica seria desprezada, porém a densidade eletrônica deveria ser equivalente. Essa astúcia em construir tais sistemas tornou a DFT uma teoria completa, pois, juntamente com os teoremas de HK, pôde-se resolver de modo geral problemas multieletrônicos. Desse modo, tendo a densidade eletrônica em mãos podemos determinar todas as propriedades do estado fundamental como tamanho e forma das moléculas, estruturas cristalinas dos sólidos, energias de ligação etc.

A DFT diz respeito apenas às propriedades do estado fundamental e a fenômenos independentes do tempo. No entanto, temos interesse também em determinar energias de excitação, espectros ópticos entre outras propriedades que dependem explicitamente do tempo. Isso só foi possível com o advento da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT). Essa teoria foi formalizada em 1983 por Erich Runge e E. K. U. Gross (RG) no artigo intitulado *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems* [5]. Nesse artigo RG generalizaram os dois teoremas de HK para sistemas com dependência temporal.

Ao longo deste trabalho, faremos uma revisão bibliográfica dos principais resultados que culminaram no desenvolvimento da TDDFT e uma de suas principais aplicações. Para isso, este trabalho está dividido da seguinte maneira: no capítulo 1 apresentamos a definição de sistemas multieletrônicos, os principais resultados das aproximações de Hartree, Hartree-Fock, Tomas-Fermi e Tomas-Fermi-Dirac e os principais conceitos relacionados à DFT; no capítulo 2 veremos os novos conceitos que emergem no cenário da TDDFT, a extensão dos teoremas de HK e das equações de KS para sistemas dependentes do tempo, além de um estudo sucinto em teoria da resposta linear e sua aplicação no cálculo das energias de excitação de sistemas multieletrônicos.

# Capítulo 2

## Introdução à Teoria do Funcional da Densidade

### 2.1 Sistemas multieletrônicos

Sistemas constituídos de muitos corpos são comuns na natureza. Um sistema de grande importância na Física são os sistemas multieletrônicos. O entendimento da estrutura dos átomos, moléculas, sólidos etc está intimamente ligado ao entendimento desses sistemas. Para estudarmos estes sistemas recorreremos à Mecânica Quântica. A equação de Schrödinger é o ponto crucial, pois toda a informação de qualquer sistema quântico pode ser obtida conhecendo-se apenas a função de onda. A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Como queremos modelar sistemas moleculares, então o hamiltoniano de um sistema constituído de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, na ausência de quaisquer campos externos, será dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}. \quad (2.2)$$

Onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_e$ ; o segundo termo é a interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos, a qual é atrativa,  $\hat{V}_{en}$ ; o terceiro termo é a interação coulombiana elétron-elétron, a qual é repulsiva,  $\hat{V}_{ee}$ ; o quarto termo é a energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_n$ ; e por fim o quinto termo se refere a interação repulsiva dos núcleos,  $\hat{V}_{nn}$ . De maneira explícita, o hamiltoniano (2.2) é escrito como:

$$\hat{H} = -\sum_{\mu=1}^N \hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2m} - \sum_{\mu,A} \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\mu \\ \mu \neq \nu}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} - \sum_{A=1}^M \hbar^2 \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \quad (2.3)$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $M_A$  e  $Z_A$  são a massa e a carga do  $A$ -ésimo núcleo, respectivamente.

Podemos reescrever a equação (2.3) de maneira mais compacta fazendo a seguinte substituição:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} = \frac{1}{r^{\mu A}}, \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} = \frac{1}{r^{\mu\nu}}, \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} = \frac{1}{R^{AB}}. \quad (2.6)$$

Com isso, a equação (2.3) assume a seguinte forma:

$$\hat{H} = - \sum_{\mu=1}^N \hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_{\mu,A} \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\mu \\ \mu \neq \nu}} \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} - \sum_{A=1}^M \hbar^2 \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} \frac{Z_A Z_B e^2}{R^{AB}}. \quad (2.7)$$

Devemos proceder resolvendo a equação de Schrödinger para o hamiltoniano dado. No entanto, esta equação da forma como está não possui solução analítica. Um forma de simplificar o problema é considerar a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) ou aproximação adiabática. Nesta aproximação despreza-se quaisquer efeitos relativísticos além de levar em consideração o fato dos núcleos possuírem uma massa muitas ordens de grandeza maior que a dos elétrons. Com isso, constitui-se uma boa aproximação considerar os núcleos parados. Portanto, reduzimos nosso hamiltoniano para três termos já que  $\hat{T}_n = 0$  e  $\hat{V}_{nn}$  se torna uma constante. Dessa forma, a equação (2.2) se torna:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.8)$$

ou seja, depende apenas do movimento dos elétrons.

Podemos observar que, mesmo após a aproximação de BO, continuamos com um problema insolúvel do ponto de vista analítico, pois o termo causador de toda a dificuldade,  $\hat{V}_{ee}$ , continua presente na equação (2.8). Precisamos então desenvolver outros métodos que nos permitam resolver a equação de Schrödinger para o hamiltoniano (2.8). Discutiremos na seção 2.2 os primeiros métodos desenvolvidos na tentativa de resolver este problema e, por fim, na seção 2.3 desenvolvemos a Teoria do Funcional da Densidade que, como veremos, propõe uma maneira simples para tratar os sistemas multieletrônicos.

## 2.2 Métodos Básicos

### 2.2.1 Aproximação de Hartree

A aproximação de Hartree, proposta por Douglas Rayner Hartree, consiste em tentar resolver a equação de Schrödinger para o hamiltoniano (2.8) propondo uma forma bastante simples para a função de onda, ou orbitais, dos  $N$ -elétrons presentes no sistema em questão. Neste método, a função de onda dos  $N$ -elétrons,  $\Psi(1, \dots, N)$ , é suposta ser um produto de  $N$  autofunções independentes para cada elétron. Ou seja, ela assume a seguinte forma:

$$\Psi(1, \dots, N) = \prod_{\mu=1}^N \varphi_{\mu}(r^{\mu}). \quad (2.9)$$

Onde  $\varphi_{\mu}(r^{\mu})$  são os orbitais de elétron independente e  $r^{\mu}$  é a posição do  $\mu$ -ésimo elétron.

Vemos, no entanto, que  $\Psi(1, \dots, N)$  não é antisimétrica<sup>1</sup>. e, para levar em conta o princípio de exclusão de Pauli, os estados de partícula única,  $\varphi_{\mu}(r^{\mu})$ , devem ser distintos e ortonormalizados. Portanto a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$\int d^3 r^{\mu\nu} \varphi_{\mu}(r^{\mu}) \varphi_{\nu}(r^{\nu}) = \delta_{\mu\nu}. \quad (2.10)$$

O hamiltoniano eletrônico dado pela equação (2.8), escrito explicitamente, é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \frac{e^2}{r^{\mu\nu}}, \quad (2.11)$$

e a equação de Schrödinger independente do tempo para a função de onda dos  $N$ -elétrons,  $\Psi(1, \dots, N)$ , dada pela equação (2.9) será:

$$\hat{H} \prod_{i=1}^N \varphi_i(r^i) = E \prod_{i=1}^N \varphi_i(r^i). \quad (2.12)$$

Para determinar as funções de onda, que é o que desejamos, usaremos o princípio variacional de Ritz, onde a normalização

$$\int d^3 r^{\mu} |\varphi_{\mu}(r^{\mu})|^2 = 1, \quad (2.13)$$

constitui um vínculo. Usando o formalismo dos multiplicadores de Lagrange teremos a seguinte expressão:

$$\sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu} \left( \int d^3 r^{\mu} |\varphi_{\mu}(r^{\mu})|^2 - 1 \right) = 0, \quad (2.14)$$

onde  $\varepsilon_{\mu}$  é o multiplicador de Lagrange.

Calculando o valor esperado do hamiltoniano (2.11) com respeito aos estados de Hartree, equação (2.9), teremos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_{\mu=1}^N \left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right\rangle. \quad (2.15)$$

Agora, definindo o valor esperado de um hamiltoniano, designado por  $\langle \hat{H}' \rangle$ , como sendo a subtração das equações (2.15) e (2.14), teremos:

<sup>1</sup>A antisimetização da função de onda é necessária, pois não permitirá que as funções de onda de elétrons com os mesmo números quânticos sejam não nula. Isso está de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.

$$\langle \hat{H}' \rangle = \left\langle \sum_{\mu=1}^N \left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right\rangle - \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu} \left( \int d^3 r^{\mu} |\varphi_{\mu}(r^{\mu})|^2 - 1 \right). \quad (2.16)$$

Nós devemos minimizar a equação (2.16) em relação não apenas à variação dos parâmetros, mas também com respeito à variação das funções de onda de partícula única com o intuito de procurar estados estacionários. Isso pode ser feito usando a definição de derivada funcional [6], a saber:

$$\frac{\delta G[\varphi_{\mu}(r^{\mu})]}{\delta \varphi_{\nu}(r^{\nu})} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{G[\varphi_{\mu}(r^{\mu}) + \epsilon \delta_{\mu\nu} \delta(r^{\mu} - r^{\nu})] - G[\varphi_{\mu}(r^{\mu})]}{\epsilon}, \quad (2.17)$$

que, como caso particular resulta:

$$\frac{\delta \varphi_{\mu}(r^{\mu})}{\delta \varphi_{\nu}(r^{\nu})} = \delta_{\mu\nu} \delta(r^{\mu} - r^{\nu}). \quad (2.18)$$

Na equação (2.17)  $G[\varphi_{\mu}(r^{\mu})]$  designa um funcional das funções  $\varphi_{\mu}(r^{\mu})$  onde  $\mu = 1, \dots, N$ .

Reescrevendo a equação (2.16) explicitamente em termos da função de onda (2.9), encontramos:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}' \rangle = & \sum_{\mu=1}^N \left\{ \int d^3 r^1 \dots d^3 r^{\mu} \dots d^3 r^N \prod_{i \neq \mu} \varphi_i^*(r^i) \varphi_{\mu}^*(r^{\mu}) \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2m} \right] \prod_{i \neq \mu} \varphi_i(r^i) \varphi_{\mu}(r^{\mu}) \right\} \\ & - \sum_{\mu=1}^N \left\{ \int d^3 r^1 \dots d^3 r^{\mu} \dots d^3 r^N \prod_{i \neq \mu} \varphi_i^*(r^i) \varphi_{\mu}^*(r^{\mu}) \left[ \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} \right] \prod_{i \neq \mu} \varphi_i(r^i) \varphi_{\mu}(r^{\mu}) \right\} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \left\{ \int d^3 r^1 \dots d^3 r^{\mu} d^3 r^{\nu} \dots d^3 r^N \prod_{i \neq \mu, \nu} \varphi_i^*(r^i) \varphi_{\mu}^*(r^{\mu}) \varphi_{\nu}^*(r^{\nu}) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \prod_{i \neq \mu, \nu} \varphi_i(r^i) \varphi_{\mu}(r^{\mu}) \varphi_{\nu}(r^{\nu}) \right\} \\ & - \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu} \left( \int d^3 r^{\mu} |\varphi_{\mu}(r^{\mu})|^2 - 1 \right), \end{aligned} \quad (2.19)$$

agrupando as funções de onda cujo índice difere de  $\mu$  ou  $\nu$ , obtemos:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H}' \rangle = & \sum_{\mu=1}^N \left\{ \prod_{\substack{i \\ i \neq \mu}} \int d^3 r^i d^3 r^\mu |\varphi_i(r^i)|^2 \varphi_\mu^*(r^\mu) \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \right\} \\
 & - \sum_{\mu=1}^N \left\{ \prod_{\substack{i \\ i \neq \mu}} \int d^3 r^i d^3 r^\mu |\varphi_i(r^i)|^2 \varphi_\mu^*(r^\mu) \left[ -\sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \right\} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \left\{ \prod_{\substack{i \\ i \neq \mu, \nu}} \int d^3 r^i d^3 r^\mu d^3 r^\nu |\varphi_i(r^i)|^2 \varphi_\mu^*(r^\mu) \varphi_\nu^*(r^\nu) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \varphi_\nu(r^\nu) \right\} \\
 & - \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_\mu \left( \int d^3 r^\mu |\varphi_\mu(r^\mu)|^2 - 1 \right), \tag{2.20}
 \end{aligned}$$

a condição de normalização (2.13) nos leva a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H}' \rangle = & \sum_{\mu=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \varphi_\mu^*(r^\mu) \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} - \varepsilon_\mu \right] \varphi_\mu(r^\mu) + \varepsilon_\mu \right\} \\
 & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \left\{ \int d^3 r^{\mu\nu} \varphi_\mu^*(r^\mu) \varphi_\nu^*(r^\nu) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \varphi_\nu(r^\nu) \right\}. \tag{2.21}
 \end{aligned}$$

Usaremos agora o princípio variacional descrito anteriormente na expressão (2.21). Efetuando a derivada funcional com respeito à  $\varphi_\lambda^*(r^\lambda)$  teremos:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \langle \hat{H}' \rangle}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} = & \frac{\delta}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} \left( \sum_{\mu=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \varphi_\mu^*(r^\mu) \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} - \varepsilon_\mu \right] \varphi_\mu(r^\mu) + \varepsilon_\mu \right\} \right) \\
 & + \frac{\delta}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} \left\{ \left( \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \int d^3 r^{\mu\nu} \varphi_\mu^*(r^\mu) \varphi_\nu^*(r^\nu) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \varphi_\nu(r^\nu) \right) \right\}, \tag{2.22}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \langle \hat{H}' \rangle}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} &= \sum_{\mu=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \frac{\delta}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} [\varphi_\mu^*(r^\mu)] \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \right\} \\
&+ \sum_{\mu=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \frac{\delta}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} [\varphi_\mu^*(r^\mu)] \left[ -\sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} - \varepsilon_\mu \right] \varphi_\mu(r^\mu) + \frac{\delta}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} (\varepsilon_\mu) \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \left\{ \int d^3 r^{\mu\nu} \frac{\delta}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} [\varphi_\mu^*(r^\mu)] \varphi_\nu^*(r^\nu) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \varphi_\nu(r^\nu) \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \left\{ \int d^3 r^{\mu\nu} \varphi_\mu^*(r^\mu) \frac{\delta}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} [\varphi_\nu^*(r^\nu)] \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \varphi_\nu(r^\nu) \right\}, \tag{2.23}
\end{aligned}$$

a equação (2.18) nos permite reescrever a equação (2.23) como se segue:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \langle \hat{H}' \rangle}{\delta \varphi_\lambda^*(r^\lambda)} &= \sum_{\mu=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \delta_{\mu\lambda} \delta(r^\mu - r^\lambda) \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} - \varepsilon_\mu \right] \varphi_\mu(r^\mu) \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \left\{ \int d^3 r^{\mu\nu} \delta_{\mu\lambda} \delta(r^\mu - r^\lambda) \varphi_\nu^*(r^\nu) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \varphi_\nu(r^\nu) \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \left\{ \int d^3 r^{\mu\nu} \delta_{\nu\lambda} \delta(r^\nu - r^\lambda) \varphi_\mu^*(r^\mu) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\mu(r^\mu) \varphi_\nu(r^\nu) \right\}. \tag{2.24}
\end{aligned}$$

A condição de extremo nos diz que a equação (2.24) deve ser nula. Efetuando a integração e a soma, respectivamente, sob os termos da equação (2.24) e percebendo que as duas últimas expressões, após efetuar estas operações, serão iguais, encontraremos a seguinte expressão:

$$\left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} - \varepsilon_\mu \right\} \varphi_\mu(r^\mu) + \sum_{\nu=1}^N \left\{ \int d^3 r^\nu \varphi_\nu^*(r^\nu) \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \varphi_\nu(r^\nu) \right\} \varphi_\mu(r^\mu) = 0, \tag{2.25}$$

$$\left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} + V_\mu(r^\mu) \right\} \varphi_\mu(r^\mu) = \varepsilon_\mu \varphi_\mu(r^\mu), \tag{2.26}$$

onde

$$V_\mu(r^\mu) \equiv \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \left\{ \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] |\varphi_\nu(r^\nu)|^2 \right\}. \tag{2.27}$$

A equação (2.26) pode ser facilmente interpretada. Os dois primeiros termos são, respectivamente, a energia cinética dos elétrons e a energia potencial nuclear. Já o terceiro termo é o potencial devido à distribuição de carga dos elétrons restantes. Observemos também que a equação (2.26) é uma equação tipo Schrödinger, no entanto com algumas sutilezas. A equação de Hartree para  $\varphi_\mu(r^\mu)$ , como é conhecida a equação (2.26), contém, na expressão para o po-

tencial  $V_\mu(r^\mu)$ , todas as outras autofunções. Estas equações não-lineares podem ser resolvidas auto-consistentemente para átomos apenas por métodos numéricos. Para resolvê-las, escolhemos uma configuração inicial para as autofunções (ou orbitais)  $\varphi_1(r^1), \varphi_2(r^2), \dots, \varphi_N(r^N)$ . A partir dessa escolha, calcula-se  $V_\mu(r^\mu)$  usando a equação (2.27); substituímos o potencial encontrado na equação (2.26); por fim, resolve-se uma equação tipo Schrödinger. Após a resolução dessa equação, obtêm-se novas autofunções; com essas autofunções calcula-se novamente o  $V_\mu(r^\mu)$ . Com esse novo potencial encontrado, resolvemos novamente a equação (2.26) e continuamos este processo auto-consistente até que não ocorram variações significativas tanto em  $V_\mu(r^\mu)$  quanto em  $\varphi_\mu(r^\mu)$ .

A constante  $\varepsilon_\mu$  que entrou na equação (2.16) como um multiplicador de Lagrange tem um significado Físico interessante. Para ver claramente qual o seu significado, multipliquemos a equação (2.26) pelo complexo conjugado de  $\varphi_\mu(r^\mu)$  e integremos sobre  $r^\mu$ , fazendo estas operações teremos:

$$\varphi_\mu^*(r^\mu) \left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} + V_\mu(r^\mu) \right\} \varphi_\mu(r^\mu) = \varphi_\mu^*(r^\mu) \varepsilon_\mu \varphi_\mu(r^\mu), \quad (2.28)$$

$$\int d^3 r^\mu \varphi_\mu^*(r^\mu) \left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} + V_\mu(r^\mu) \right\} \varphi_\mu(r^\mu) = \int d^3 r^\mu \varphi_\mu^*(r^\mu) \varepsilon_\mu \varphi_\mu(r^\mu), \quad (2.29)$$

$$\int d^3 r^\mu \varphi_\mu^*(r^\mu) \left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} + V_\mu(r^\mu) \right\} \varphi_\mu(r^\mu) = \varepsilon_\mu \underbrace{\int d^3 r^\mu |\varphi_\mu(r^\mu)|^2}_{=1}, \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_\mu = \int d^3 r^\mu \varphi_\mu^*(r^\mu) \left\{ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} + V_\mu(r^\mu) \right\} \varphi_\mu(r^\mu), \quad (2.31)$$

ou seja, como  $\varepsilon_\mu$  contém apenas os termos do  $\langle \hat{H} \rangle$  com respeito ao autoestado (ou orbital)  $\varphi_\mu(r^\mu)$ , então a quantidade  $-\varepsilon_\mu$  é interpretada como sendo a energia de ionização do  $\mu$ -ésimo elétron do sistema sob a suposição de que todos os outros autoestados não mudam quando o elétron do orbital  $\varphi_\mu(r^\mu)$  é retirado. Este resultado é conhecido como Teorema de Koopmans [6] [7] [8]. Usando as equações (2.21), (2.27) e (2.31) podemos escrever a energia total como,

$$E \equiv \langle \hat{H} \rangle = \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_\mu - \sum_{\mu < \nu} \left\{ \int d^3 r^{\mu\nu} \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] |\varphi_\mu(r^\mu)|^2 |\varphi_\nu(r^\nu)|^2 \right\}. \quad (2.32)$$

O segundo termo na equação acima aparece, pois temos que subtrair os termos repetidos na primeira soma.

Este método nos permite calcular a energia total, as energias de ionização e a forma dos orbitais, porém acaba não sendo uma aproximação muito precisa, pois cada orbital é ocupado por apenas um elétron. Um modelo mais preciso pode ser desenvolvido construindo-se uma função de onda que seja antissimétrica. Dessa forma, o princípio de exclusão de Pauli é automaticamente

satisfeito. Este modelo é conhecido como aproximação de Hartree-Fock.

## 2.2.2 Aproximação de Hartree-Fock

Um método padrão utilizado na solução de sistema constituídos de muitos corpos interagentes é conhecido como aproximação de Hartree-Fock (H-F). Esse método foi aplicado pela primeira vez à átomos em 1930 por Vladimir Aleksandrovich Fock [8]. Na aproximação de H-F escrevemos a função de onda para um número fixo de elétrons na forma de um determinante de Slater. Esta escolha é conveniente, pois já inclui na sua estrutura a forma antissimétrica desejada para a função de onda total. Se não considerarmos as interações spin-órbita, então podemos escrever a função de onda dos  $N$ -elétrons em termos do seguinte determinante de Slater a saber:

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(\zeta) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(1) & & \varphi_i(\zeta) & & \varphi_i(N) \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(\zeta) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (2.33)$$

onde

$$\varphi_i(\zeta) = \varphi_i(r^\zeta)\xi(S^\zeta). \quad (2.34)$$

Pudemos escrever a função  $\varphi_i(\zeta)$  como um produto da autofunção espacial,  $\varphi_i(r^\zeta)$ , pela autofunção de spin,  $\xi(S^\zeta)$ , porque não há interação spin-órbita. A autofunção de spin possui a seguinte forma:

$$\xi(S^\zeta) = \begin{cases} \alpha(\zeta) \uparrow \\ \beta(\zeta) \downarrow \end{cases}, \quad (2.35)$$

onde  $\alpha(\zeta)$  indica spin up e  $\beta(\zeta)$  spin down. A função  $\varphi_i(\zeta)$  é chamada função Spin-Orbital (S.O.). Os S.O. devem ser linearmente independentes e ortonormais. A exigência dessas propriedades está no fato de querermos, ao final, um conjunto completo de soluções. Veremos que a escolha da função de onda (2.33) trará implicações interessantes.

A aproximação de H-F consiste, assim como na aproximação de Hartree, em minimizar a energia,  $\langle \hat{H} \rangle$ , com respeito a todos os graus de liberdade da função de onda com a restrição de que  $\Psi(1, \dots, N)$  mantenha a forma (2.33). Como exigimos que as funções de onda sejam ortonormalizadas, podemos então usar essa exigência como um vínculo adicional, assim como fizemos na aproximação de Hartree.

Iniciaremos calculando o valor esperado do hamiltoniano (2.11), a saber:

$$\langle \hat{H} \rangle = \int d^3r^1 \dots d^3r^N \Psi^*(1, \dots, N) \left\{ \sum_{\mu=1}^N \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right\} \Psi(1, \dots, N), \quad (2.36)$$

substituindo a forma explícita da função de onda, teremos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{N!} \int \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(\zeta) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(1) & & \varphi_i(\zeta) & & \varphi_i(N) \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(\zeta) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}^* \left\{ \sum_{\mu=1}^N \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_{\mu}^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \mu \neq \nu}} \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right\} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(\zeta) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(1) & & \varphi_i(\zeta) & & \varphi_i(N) \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(\zeta) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} d^3 r^1 \dots d^3 r^{\mu} \dots d^3 r^{\nu} \dots d^3 r^N. \quad (2.37)$$

Calculando o determinante de Slater contido na equação (2.37) encontraremos uma soma de produtos da seguinte forma:  $\{\varphi_1(1)\dots\varphi_j(2)\dots\varphi_{i-1}(\mu)\varphi_i(\nu)\dots\varphi_N(N)\}$ . Após o cálculo do determinante, efetuamos a integração sobre a posição de todos os elétrons com exceção dos elétrons de índice  $\mu$  e  $\nu$ , pois o hamiltoniano depende desse índice e a integração não resulta igual a 1. Efetuando todas essas operações encontramos o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle = & \sum_{i=1}^N \left\{ \int d^3 r^{\mu} \varphi_i^*(\mu) \hat{H}_{\mu} \varphi_i(\mu) \right\} + \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^{\mu} d^3 r^{\nu} \hat{H}_{\mu\nu} |\varphi_i(\mu)|^2 |\varphi_j(\nu)|^2 \right\} \\ & - \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^{\mu} d^3 r^{\nu} \hat{H}_{\mu\nu} \varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\nu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\mu) \right\}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

de maneira mais compacta a equação (2.38) se reescreve como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle = & \sum_{i=1}^N \left\{ \int d^3 r^{\mu} \varphi_i^*(\mu) \hat{H}_{\mu} \varphi_i(\mu) \right\} \\ & + \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^{\mu} d^3 r^{\nu} \hat{H}_{\mu\nu} \left[ |\varphi_i(\mu)|^2 |\varphi_j(\nu)|^2 - \varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\nu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\mu) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Lembrando-se da equação (2.34), que diz respeito à forma dos orbitais, a expressão (2.39) se torna:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H} \rangle &= \sum_{i=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \varphi_i^*(r^\mu) \xi^*(S^\mu) \hat{H}_\mu \varphi_i(r^\mu) \xi(S^\mu) \right\} \\
&+ \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\mu d^3 r^\nu \hat{H}_{\mu\nu} |\varphi_i(r^\mu) \xi(S^\mu)|^2 |\varphi_j(r^\nu) \xi(S^\nu)|^2 \right\} \\
&- \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\mu d^3 r^\nu \hat{H}_{\mu\nu} \varphi_i^*(r^\mu) \xi^*(S^\mu) \varphi_i(r^\nu) \xi(S^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \xi^*(S^\nu) \varphi_j(r^\mu) \xi(S^\mu) \right\}. \quad (2.40)
\end{aligned}$$

Usando a ortonormalidade das autofunções de spin, teremos:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H} \rangle &= \sum_{i=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \varphi_i^*(r^\mu) \hat{H}_\mu \varphi_i(r^\mu) \right\} \\
&+ \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\mu d^3 r^\nu \hat{H}_{\mu\nu} \left[ |\varphi_i(r^\mu)|^2 |\varphi_j(r^\nu)|^2 - \varphi_i^*(r^\mu) \varphi_i(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \varphi_j(r^\mu) \delta_{S^\mu, S^\nu} \right] \right\}. \quad (2.41)
\end{aligned}$$

Devemos lembrar que  $\hat{H}_\mu$  e  $\hat{H}_{\mu\nu}$  possuem a seguinte forma:

$$\hat{H}_\mu \equiv -\hbar^2 \frac{\nabla_\mu^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}}, \quad (2.42)$$

$$\hat{H}_{\mu\nu} \equiv \frac{1}{2} \frac{e^2}{r^{\mu\nu}}. \quad (2.43)$$

Como sabemos o valor de  $\langle \hat{H} \rangle$  devemos proceder como na aproximação de Hartree, ou seja, minimizar a energia. Para isso, definiremos um novo  $\langle \hat{H}' \rangle$ , analogamente à equação (2.16). Porém, o valor  $\langle \hat{H} \rangle$  nessa expressão deve ser substituído pela equação (2.41) e o vínculo a ser considerado possui a seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left( \int d^3 r^\mu |\varphi_i(r^\mu)|^2 - 1 \right). \quad (2.44)$$

Substituindo a expressão (2.44), teremos:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H}' \rangle &= \sum_{i=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \varphi_i^*(r^\mu) \left[ \hat{H}_\mu - \varepsilon_i \right] \varphi_i(r^\mu) + \varepsilon_i \right\} \\
&+ \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\mu d^3 r^\nu \hat{H}_{\mu\nu} \left[ |\varphi_i(r^\mu)|^2 |\varphi_j(r^\nu)|^2 - \varphi_i^*(r^\mu) \varphi_i(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \varphi_j(r^\mu) \delta_{S^\mu, S^\nu} \right] \right\}. \quad (2.45)
\end{aligned}$$

Aplicando o princípio variacional à equação (2.45), teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle \hat{H}' \rangle}{\varphi_k^*(r^\lambda)} &= \frac{\delta}{\delta \varphi_k^*(r^\lambda)} \sum_{i=1}^N \left\{ \int d^3 r^\mu \varphi_i^*(r^\mu) [\hat{H}_\mu - \varepsilon_i] \varphi_i(r^\mu) + \varepsilon_i \right\} \\ &+ \frac{\delta}{\delta \varphi_k^*(r^\lambda)} \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\mu d^3 r^\nu \hat{H}_{\mu\nu} |\varphi_i(r^\mu)|^2 |\varphi_j(r^\nu)|^2 \right\} \\ &- \frac{\delta}{\delta \varphi_k^*(r^\lambda)} \sum_{i,j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\mu d^3 r^\nu \hat{H}_{\mu\nu} \varphi_i^*(r^\mu) \varphi_i(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \varphi_j(r^\mu) \delta_{S^\mu, S^\nu} \right\}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Aplicando agora as derivadas funcionais e recorrendo ao resultado obtido em (2.18), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle \hat{H}' \rangle}{\varphi_k^*(r^\lambda)} &= [\hat{H}_\lambda - \varepsilon_k] \varphi_k(r^\lambda) \\ &+ \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\nu \hat{H}_{\lambda\nu} [\varphi_j^*(r^\nu) \varphi_k(r^\lambda) \varphi_j(r^\nu) - \varphi_k(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \varphi_j(r^\lambda) \delta_{S^\lambda, S^\nu}] \right\} \\ &+ \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{\mu=1}^N \int d^3 r^\mu \hat{H}_{\mu\lambda} [\varphi_i^*(r^\mu) \varphi_i(r^\mu) \varphi_k(r^\lambda) - \varphi_i^*(r^\mu) \varphi_i(r^\lambda) \varphi_k(r^\mu) \delta_{S^\mu, S^\lambda}] \right\}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

As duas últimas somas são iguais, dessa forma podemos reescrever a equação (2.47) como:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle \hat{H}' \rangle}{\varphi_k^*(r^\lambda)} &= [\hat{H}_\lambda - \varepsilon_k] \varphi_k(r^\lambda) \\ &+ 2 \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\nu \hat{H}_{\lambda\nu} [|\varphi_j(r^\nu)|^2 \varphi_k(r^\lambda) - \varphi_k(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \varphi_j(r^\lambda) \delta_{S^\lambda, S^\nu}] \right\}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Como esta última expressão deve ser um extremo, obtemos:

$$\begin{aligned} &\hat{H}_\lambda \varphi_k(r^\lambda) + 2 \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\nu \hat{H}_{\lambda\nu} |\varphi_j(r^\nu)|^2 \right\} \varphi_k(r^\lambda) \\ &- 2 \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\nu \hat{H}_{\lambda\nu} \varphi_k(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \delta_{S^\lambda, S^\nu} \right\} \varphi_j(r^\lambda) = \varepsilon_k \varphi_k(r^\lambda). \end{aligned} \quad (2.49)$$

Substituindo explicitamente o valor de  $\hat{H}_\lambda$  e  $\hat{H}_{\lambda\nu}$  pelas equações (2.42) e (2.43), respectivamente, teremos:

$$\begin{aligned} & \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\lambda^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\lambda A}} \right] \varphi_k(r^\lambda) + \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\lambda \nu}} \right] |\varphi_j(r^\nu)|^2 \right\} \varphi_k(r^\lambda) \\ & - \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\lambda \nu}} \right] \varphi_k(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \delta_{S^\lambda, S^\nu} \right\} \varphi_j(r^\lambda) = \varepsilon_k \varphi_k(r^\lambda). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Definindo os seguintes potenciais,

$$V_j(r^\lambda) \equiv \sum_{\substack{\nu=1 \\ \nu \neq \lambda}}^N \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\lambda \nu}} \right] |\varphi_j(r^\nu)|^2, \quad (2.51)$$

$$E_j(r^\lambda) \equiv \sum_{\nu=1}^N \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\lambda \nu}} \right] \varphi_k(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \delta_{S^\lambda, S^\nu}, \quad (2.52)$$

a equação (2.50) se tornam mais compacta, a saber:

$$\begin{aligned} & \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\lambda^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\lambda A}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N V_j(r^\lambda) \right] \varphi_k(r^\lambda) \\ & - \sum_{j=1}^N E_j(r^\lambda) \varphi_j(r^\lambda) = \varepsilon_k \varphi_k(r^\lambda). \end{aligned} \quad (2.53)$$

A equação (2.53) é conhecida como equação de Hartree-Fock.

Algumas considerações acerca da equação (2.53) podem ser feitas. Os três primeiros termos podem ser interpretados como na equação de Hartree, ou seja, como o hamiltoniano de um elétron em um potencial coulombiano blindado pelos outros elétrons. O quarto termo é conhecido como termo de troca ou *exchange*. Este é um termo não local, já que  $\varphi_j(r^\lambda)$  pode ocorrer com argumento  $r^\lambda \neq r^\nu$ . O termo de troca é não nulo apenas para  $S^\lambda = S^\nu$ .

Calcularemos agora o valor de  $\varepsilon_k$  da mesma forma como fizemos na aproximação de Hartree, a saber:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k \underbrace{\int d^3 r^\lambda \varphi_k^*(r^\lambda) \varphi_k(r^\lambda)}_{=1} &= \int d^3 r^\lambda \varphi_k^*(r^\lambda) \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\lambda^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\lambda A}} + \sum_{j=1}^N V_j(r^\lambda) \right] \varphi_k(r^\lambda) \\ & - \sum_{j=1}^N \int d^3 r^\lambda \varphi_k^*(r^\lambda) E_j(r^\lambda) \varphi_j(r^\lambda), \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_k = \int d^3r^\lambda \varphi_k^*(r^\lambda) \left[ -\hbar^2 \frac{\nabla_\lambda^2}{2m} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\lambda A}} + \sum_{j=1}^N V_j(r^\lambda) \right] \varphi_k(r^\lambda) \\ - \sum_{j=1}^N \int d^3r^\lambda \varphi_k^*(r^\lambda) E_j(r^\lambda) \varphi_j(r^\lambda). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Assim como nas equações de Hartree, o valor de  $-\varepsilon_k$  é interpretado como a energia necessária para remover o elétron do orbital  $\varphi_k(r^\lambda)$  sob a suposição de que os outros elétrons não se reorganizam, ou seja, suas funções de onda não mudam [6] [7] [8].

Observamos que a aproximação de H-F se torna muito mais precisa quando comparada ao método de Hartree, pois cada orbital contém dois elétrons, um com spin *up* e outro com spin *down*. Dessa forma a energia total obtida será menor e mais próxima da real. Porém, um problema adicional surge neste modelo: o aparecimento do potencial de troca. Esse termo não é facilmente resolvível. Torna-se, então, mais complicado encontrar os orbitais via método auto-consistente. Tentar uma nova abordagem para resolver este problema é necessário. Uma forma de tentar contornar este problema é substituir a abordagem via orbitais pela densidade eletrônica e, a partir desta, definir todas as propriedades de interesse.

### 2.2.3 Aproximação de Thomas-Fermi

A primeira teoria do funcional da densidade de sistemas quânticos é conhecida como aproximação de Thomas-Fermi. Esse método foi proposto em 1927 [7] [8]. Apesar de não ser uma aproximação muito precisa para os cálculos de estrutura eletrônica atuais, este método ilustra como se trabalhar usando funcionais da densidade em vez de funções de onda. Nos trabalhos originais de Thomas e Fermi a energia cinética do sistema de elétrons é aproximada por um funcional da densidade, idealizado a partir do modelo do gás de elétrons homogêneo e não interagente. Pelo fato de terem se baseado em um modelo de elétrons não interagentes, claramente efeitos de troca e correlação entre os elétrons não são considerados. Antes de falarmos sobre o método de Thoma-Fermi, abordaremos sucintamente os resultados obtidos no modelo do gás de elétrons livres, pois estes serão úteis na construção do modelo em questão.

Considere  $N$  elétrons livres não interagentes enclausurados dentro de uma caixa de volume  $V = L^3$ . Ao resolver a equação de Schrödinger para uma partícula livre encontramos o seguinte resultado:

$$\psi_p \propto e^{i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}{\hbar}}, \quad (2.56)$$

onde  $\mathbf{p}$  é o momento e  $\mathbf{x}$  é a posição dos elétrons.

A energia total dos  $N$ -elétrons livres é dada pela soma da energia cinética de todos os elétrons, ou seja

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m}. \quad (2.57)$$

Escolhendo condições de contorno periódicas e impondo-as à solução da equação de Schrödinger para a partícula livre, obtemos valores discretos para o momento. A expressão para o momento torna-se:

$$P = \hbar \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad (2.58)$$

onde  $n_i \in \mathbb{Z}$ .

Sabemos que, por estar tratando de elétrons, o princípio de exclusão de Pauli deve ser levado em consideração ao se calcular a energia do estado fundamental. Com isso em mente, sabemos que cada estado de momento pode ser duplamente ocupado ( $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ ). Após preencher todos os níveis, haverá um estado com a maior energia permitida, dessa forma todos os estados ocupados estarão dentro de uma esfera no espaço dos momentos cujo raio é dado por:

$$|P_i| \leq P_f. \quad (2.59)$$

Esta esfera é conhecida como esfera de Fermi.

Precisamos calcular o número de estados dentro da esfera de Fermi. Para isso, basta lembramos que o número total de estados é dado pela razão entre o volume total da esfera de fermi  $\Omega_f$ , e o volume ocupado por um estado  $\Omega$ . Calculando teremos:

$$N = \underbrace{2}_{Spin} \underbrace{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{P_f}{\hbar}\right)^3}_{\Omega_f} \underbrace{\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}}_{\Omega^{-1}}, \quad (2.60)$$

$$N = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{P_f}{\hbar}\right)^3 L^3. \quad (2.61)$$

Consequentemente, a densidade do número de partículas é dada por:

$$\eta = \frac{N}{L^3}, \quad (2.62)$$

$$\eta = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{P_f}{\hbar}\right)^3. \quad (2.63)$$

Portanto, o estado fundamental é obtido somando a energia de todos os elétrons, ou seja:

$$E_{tot} = 2 \sum_p \frac{P^2}{2m}. \quad (2.64)$$

Para poder calcular o valor da energia total, podemos passar de uma soma para uma integral no espaço dos momentos e com esse artifício obtemos:

$$E_{tot} = 2 \left( \frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_0^{P_f} (4\pi P^2) dP \frac{P^2}{2m}, \quad (2.65)$$

$$E_{tot} = 2 \left( \frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \frac{4\pi}{5} \frac{P_f^5}{2m}, \quad (2.66)$$

como  $P_f^3 = \frac{3\pi^2\hbar^3}{L^3}N$ , teremos:

$$E_{tot} = 2 \left( \frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \frac{3\pi^2\hbar^3 N}{L^3} \frac{4\pi}{5} \frac{P_f^2}{2m}, \quad (2.67)$$

$$E_{tot} = \frac{3N}{5} \frac{P_f^2}{2m}, \quad (2.68)$$

$$E_{tot} = \frac{3N}{5} \epsilon_f, \quad (2.69)$$

onde definimos  $\epsilon_f \equiv \frac{P_f^2}{2m}$ , a qual é conhecida como energia de Fermi.

Tendo todos esses resultados em mãos, mostraremos como proceder para obter a aproximação de Thomas-Fermi. Para átomos com muitos elétrons, calcular as funções de onda de Hartree, equação (2.26), ou Hartree-Fock, equação (2.53), é muito tedioso [6]. Por outro lado, algumas considerações físicas podem nos dar algumas simplificações. Por causa do grande número de elétrons, cada um destes sente apenas um potencial efetivo devido aos outros elétrons e ao núcleo. Além disso, muitos destes elétrons estão em um estado de alta energia, ou seja com um número quântico principal grande. Portanto, o comprimento de onda destes elétrons é pequeno e as mudanças do potencial sentido por estes elétrons é pequena. Dessa forma, podemos assumir que existem muitos elétrons em um pequeno elemento de volume no qual o potencial, localmente, não varia. Outra consideração é que os estados dos elétrons sejam, localmente, ondas planas.

Começaremos tratando o potencial de Hartree  $V_\mu(r^\mu)$ , equação (2.27), juntamente com o termo de interação elétron-núcleo, a saber:

$$V(r^\mu) \equiv V_\mu(r^\mu) - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}}, \quad (2.70)$$

$$V(r^\mu) = \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \left\{ \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] |\varphi_\nu(r^\nu)|^2 \right\} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}}, \quad (2.71)$$

$$V(r^\mu) = \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} |\varphi_\nu(r^\nu)|^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}}, \quad (2.72)$$

$$V(r^\mu) = \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \rho_\nu - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}}, \quad (2.73)$$

$$V(r^\mu) = \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \eta(r^\nu) - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r^{\mu A}}. \quad (2.74)$$

Onde  $\varrho_\nu \equiv |\varphi_\nu(r^\nu)|^2$  é a densidade de probabilidade do  $\nu$  -ésimo elétron e  $\eta(r^\nu) \equiv \sum_{\nu \neq \mu} \varrho_\nu$  é a densidade do número de partículas no ponto  $r^\nu$ . Reduziremos o nosso problema para o caso de um átomo apenas, ou seja, a soma sobre o índice  $A$  assume apenas um valor, ou seja

$$V(r^\mu) = \int d^3r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \eta(r^\nu) - \frac{Ze^2}{r^\mu}. \quad (2.75)$$

Como supomos anteriormente, localmente os estados são ondas planas  $e^{i\frac{\mathbf{P}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x}}{\hbar}}$ , onde  $\frac{\hbar}{|\mathbf{P}(\mathbf{x})|}$  é pequeno comparado com a variação espacial de  $V(r^\mu)$ . A conexão entre energia e momento local é dada pela seguinte expressão:

$$\epsilon = \frac{P^2(r^\mu)}{2m} + V(r^\mu). \quad (2.76)$$

A cada ponto  $r^\mu$ , os estados com momento local entre 0 e o máximo valor  $|P_f(r^\mu)|$  estão ocupados. Para o estado de maior energia, energia de Fermi  $\epsilon_f$ , teremos o valor do momento igual ao momento de Fermi, a saber:

$$P_f(r^\mu) = \sqrt{2m} [\epsilon_f - V(r^\mu)]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.77)$$

A densidade do número de partículas se torna, usando a equação (2.63):

$$\eta(r^\mu) = \frac{1}{3\pi^2} \left[ \frac{P_f(r^\mu)}{\hbar} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (2.78)$$

O próximo passo é determinar a energia de Fermi  $\epsilon_f$ . O raio atômico é obtido fazendo-se  $V(r^\mu) = \epsilon_f$ , pois neste caso estamos analisando o elétron mais externo ao átomo. Agora, para simplificar o nosso problema consideraremos um átomo neutro, de tal forma que o efeito blindagem faz com que  $V(r^\mu)$  seja nulo para  $r > R$  ( $R$  raio do átomo), o que implica  $\epsilon_f = 0$ . A Fig. 2.1 ilustra o potencial efetivo, os estados ocupados e a energia de Fermi. Assim, substituindo  $\epsilon_f = 0$  na equação (2.77) e este resultado na equação (2.78), obtemos:

$$\eta(r^\mu) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} [-2mV(r^\mu)]^{\frac{3}{2}}. \quad (2.79)$$

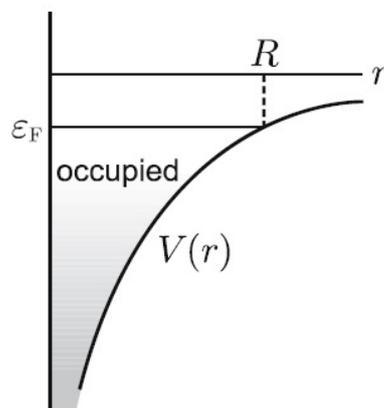


Figura 2.1: O potencial efetivo, a energia de Fermi e os estados ocupados

Portanto, a densidade ou o potencial podem ser determinados alto-consistentemente. Para tanto, precisamos resolver a equação-integral dada pela equação (2.74) juntamente com a equação (??). Aplicando o operador  $\nabla^2$  na equação (2.74), teremos:

$$\nabla^2 V(r^\mu) = \nabla^2 \left\{ \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \eta(r^\nu) - \frac{Ze^2}{r^{\mu A}} \right\}, \quad (2.80)$$

$$\nabla^2 V(r^\mu) = \int d^3 r^\nu \nabla^2 \left[ \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} \right] \eta(r^\nu) - \nabla^2 \left[ \frac{Ze^2}{r^{\mu A}} \right], \quad (2.81)$$

$$\nabla^2 V(r^\mu) = - \int d^3 r^\nu e^2 4\pi \delta(r^\mu - r^\nu) \eta(r^\nu) + Ze^2 4\pi \delta^3(r^\mu), \quad (2.82)$$

$$\nabla^2 V(r^\mu) = -e^2 4\pi \eta(r^\mu) + Ze^2 4\pi \delta^3(r^\mu). \quad (2.83)$$

Esta última equação nos dá, juntamente com a equação (??),  $\eta(r^\mu)$  ou  $V(r^\mu)$ . Assumindo simetria radial e analisando a região  $r \neq 0$ , podemos reescrever a equação de Poisson da seguinte forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial}{\partial r} V(r) \right] = \frac{-e^2 4\pi}{3\pi^2 \hbar^3} [-2mV(r)]^{\frac{3}{2}}. \quad (2.84)$$

Para resolvê-la precisamos impor as seguintes condições de contorno:

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2.85)$$

isto é, o potencial na origem deve ser igual ao potencial gerado pelo núcleo. Podemos reescrever a equação (2.84) fazendo as seguintes mudanças de variáveis, a saber:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi(x), \quad (2.86)$$

$$r = \frac{bx}{Z^{1/3}}, \quad (2.87)$$

onde

$$b = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} a, \quad (2.88)$$

e  $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$  é o raio de Bohr. A equação em questão se transforma na seguinte expressão:

$$\frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} = x^{-\frac{1}{2}} \chi^{\frac{3}{2}}(x). \quad (2.89)$$

Esta equação é conhecida como *relação de Thomas-Fermi* [6] [7], cujas novas condições de contorno são:  $\chi(0) = 1$  e  $\chi(\infty) = 0$ .

As soluções numéricas para a equação (2.89), juntamente com as condições de contorno descritas anteriormente são as seguintes [6]:

$$\chi(x) = \begin{cases} 1 - 1.59x, & x \rightarrow 0 \\ \frac{144}{x^3}, & x \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (2.90)$$

A Fig. 2.2 nos mostra o comportamento da solução (2.90).

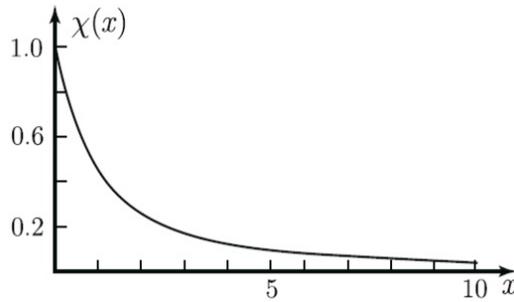


Figura 2.2: Solução da equação de Thomas-Fermi para átomos neutros.

A densidade dada pela equação (2.79), pode ser reescrita em termos da equação (2.86). Fazendo essa substituição teremos:

$$\eta(r) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} \left[ 2m \frac{Ze^2}{r} \chi(x) \right]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.91)$$

$$\eta(r) = \frac{(2mZe^2)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left[ \frac{1}{r} \chi \left( Z^{1/3} \frac{r}{b} \right) \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (2.92)$$

Esta última equação nos dá a densidade eletrônica do sistema.

Podemos agora calcular tanto o potencial quanto a densidade eletrônica usando o resultado obtido numericamente. Para pequenas distâncias, o potencial se escreve como:

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Ze^2}{r} \chi(x), \\ V(r) &= -\frac{Ze^2}{r} + 1.59 \frac{Z^{4/3}e^2}{b}, \end{aligned} \quad (2.93)$$

substituindo o valor de  $b$  dado pela equação (2.88),

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + 1.8 \frac{Z^{4/3}e^2}{a}. \quad (2.94)$$

A densidade para pequenas distâncias assume a seguinte forma:

$$\eta(r) = \frac{(2mZe^2)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left[ \frac{1}{r} \chi \left( Z^{1/3} \frac{r}{b} \right) \right]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.95)$$

$$\eta(r) = \frac{(2mZe^2)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left[ \frac{1}{r} \left( 1 - 1.59 \frac{Z^{1/3}r}{b} \right) \right]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.96)$$

$$\eta(r) = \frac{(2mZe^2)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left[ \frac{1}{r} - 1.8 \frac{Z^{1/3}}{a} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (2.97)$$

Algumas considerações acerca destes resultados podem ser feitas. Vemos que a extensão do átomo nesta aproximação é infinita, pois as condições de contorno e as soluções são validadas para todo o espaço, ou seja temos soluções que, em sua totalidade, não tem validade Física. Vemos também que a forma para  $V(r)$  e  $\eta(r)$  é a mesma para todos os átomos, pois a forma da função  $\chi(x)$  é universal. Podemos ainda estimar a validade da aproximação de Thoma-Fermi. O raio do

átomo é  $\propto Z^{-1/3}$ , encontramos esse resultado anulando a equação (2.94); observa-se também o decréscimo do raio com o aumento de  $Z$ . O potencial em um ponto fixo é  $\propto Z^{4/3}$  e, portanto, a partir da equação (2.77), o comprimento de onda típico  $\propto Z^{-2/3}$ . O comprimento característico sobre o qual o potencial muda significativamente é  $\propto Z^{-1/3}$ . Consequentemente a razão entre estas duas últimas quantidades é  $\propto Z^{-1/3}$  e, portanto, quanto maior  $Z$ , menor a razão entre estas duas quantidades. Portanto, neste limite o tratamento estatístico como um gás de elétrons é justificado. Vemos então que a aproximação de Thomas-Fermi se torna exata quando  $Z \rightarrow \infty$ . A função distribuição radial para a aproximação de Thoma-Fermi  $D(r) = 4\pi\eta(r)$  é mostrada na Fig. 2.3 e comparada com a aproximação de Hartree.

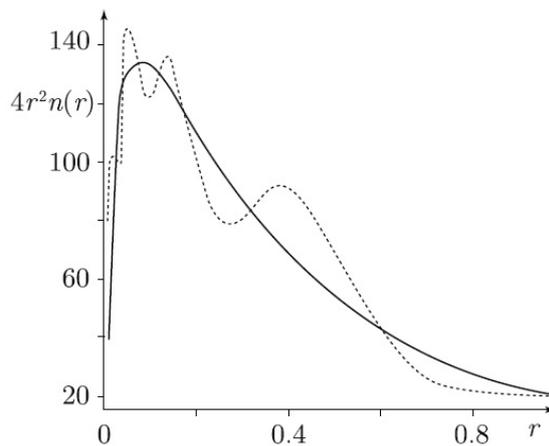


Figura 2.3: Função distribuição radial para o átomo de Hg. A linha contínua representa a aproximação de Thomas-Fermi e a linha tracejada representa a aproximação de Hartree.

Podemos obter agora a energia total deste sistema, a saber:

$$E = E_{Kin} + E_{pot}, \quad (2.98)$$

a expressão acima se reescreve como:

$$E = T_{TF}[\eta] + \int d^3r' V(r) \eta(r'). \quad (2.99)$$

A cinética  $T_{TF}[\eta]$ , agora na forma de um funcional, é dada por [7] [8] :

$$E = \int d^3r \frac{3}{5} \frac{P_f^2(r)}{2m} \eta(r) + \int d^3r' V(r) \eta(r'), \quad (2.100)$$

substituindo a forma explícita  $P_f(r)$ , equação (2.78), e a forma do potencial  $V(r)$ , equação (2.75), teremos:

$$E[\eta(r)] = \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \int d^3r \eta^{5/3}(r) - Ze^2 \int d^3r \frac{\eta(r)}{r} + e^2 \int \int d^3r d^3r' \frac{\eta(r) \eta(r')}{|r - r'|}, \quad (2.101)$$

onde a primeira integral corresponde à energia cinética dos elétrons, a segunda corresponde a interação elétron-núcleo e a terceira é a expressão clássica da energia de interação elétron-elétron ou termo de Hartree.

Uma forma de verificar o funcional da energia construído, equação (2.101), pode ser feita usando o princípio variacional. Usando tal princípio, devemos recuperar todas as equações até agora obtidas; para tanto, basta resolvermos seguinte equação:

$$\frac{\delta}{\delta\eta(r)} \left\{ E[\eta(r)] - \Gamma \left( \int d^3\eta(r) - N \right) \right\} = 0, \quad (2.102)$$

onde identificamos o termo entre parenteses como um vínculo (constância do número de partículas) e  $\Gamma$  é o multiplicador de Lagrange. Ao resolver esta equação encontramos todas as equações já calculadas.

Ao longo de todo o desenvolvimento pudemos constatar que a aproximação de Thomas-Fermi possui as seguintes falhas: não possui precisão para valores muito menores que  $\sim Z^{-1/3}$ , já que para esses valores o potencial varia muito rapidamente e a suposição de que  $V(r)$  é aproximadamente o mesmo para todos os elétrons falha; Também não possui precisão suficiente para descrever grandes distância, já que nessa região o comprimento de onda não está na faixa de energia na qual a aproximação é válida, ou seja o comprimento de onda é muito pequeno. Além disso, nessa região a densidade se torna muito pequena e o tratamento estatístico feito não é mais válido. No entanto, a maioria dos elétrons estão na região  $\frac{a}{Z} < r < a$ , e nesta região a aproximação de Thomas-Fermi é válida [6].

Como mencionamos inicialmente, nesta aproximação não se leva em consideração efeitos de troca e correlação entre os elétrons e, portanto, menos eficiente se torna este método. Porém, podemos estender essa teoria de modo a levar em conta os termos de troca, este modelo será abordado na próxima seção.

### 2.2.4 Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac

O fato da aproximação de Thoma-fermi não ser tão precisa levou, em 1930, Dirac a tentar corrigir este modelo [7] [8]. Para tornar esta aproximação mais precisa, Dirac levou em consideração os termos de troca que, no modelo Thomas e Fermi, tinham sido negligenciados. Isso o guiou a um novo funcional da energia e por consequência à novas equações. Trataremos aqui, sucintamente, a aproximação de Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

A diferença básica entre a teoria de Thomas-Fermi e TFD se dá no tratamento das interações entre os elétrons. Tratando então o termo  $E_j(r^\lambda)$ , que diz respeito à interação elétron-elétron, presente nas equações de H-F, equação (2.53), encontraremos a correção proposta por Dirac. O tratamento do termo de *exchange* em geral não é simples, exceto para o gás de elétrons livres. Faremos então o tratamento do gás de elétrons livres, assim como no caso da aproximação de Tomas-Fermi. No entanto, daremos ênfase ao termo de *exchange*, pois o restante dos termos presentes são iguais ao modelo de Thomas-Fermi.

Consideremos então um conjunto de ondas planas para representar os elétrons livres, a saber:

$$\varphi_i(r^\mu) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i r^\mu}}{\sqrt{L^3}} \xi_\uparrow, \quad (2.103)$$

ou

$$\varphi_i(r^\mu) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i r^\mu}}{\sqrt{L^3}} \xi_\downarrow, \quad (2.104)$$

onde  $\mathbf{k}_i$  deve ocorrer duas vezes para vetores de onda menores que  $\mathbf{k}_f$  devido aos valores possíveis de spin ser igual a dois.

O termo de *exchange*, explicitamente, é dado pela equação (2.52),

$$E_j(r^\lambda) = \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\lambda\nu}} \right] \varphi_k(r^\nu) \varphi_j^*(r^\nu) \delta_{S^\lambda, S^\nu},$$

substituindo a equação (2.103), teremos

$$E_j(r^\lambda) = \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\lambda\nu}} \right] \frac{e^{i\mathbf{k}_k r^\nu}}{\sqrt{L^3}} \frac{e^{-i\mathbf{k}_j r^\nu}}{\sqrt{L^3}} \delta_{S^\lambda, S^\nu}, \quad (2.105)$$

$$E_j(r^\lambda) = \frac{1}{L^3} \int d^3 r^\nu \left[ \frac{e^2}{r^{\lambda\nu}} \right] e^{i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_j) r^\nu}. \quad (2.106)$$

Resolvendo esta equação, encontraremos que a energia de troca (*exchange*) [7]:

$$\epsilon_{ex}(k) = \frac{1}{L^3} \sum_{k' < k_f} \frac{4\pi e^2}{|k' - k_f|^2}, \quad (2.107)$$

fazendo a troca  $\sum \rightarrow \int$ , teremos:

$$\epsilon_{ex}(k) = \frac{1}{L^3} \int_{k' < k_f} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|k' - k_f|^2}. \quad (2.108)$$

Resolvendo esta integral teremos [7]:

$$\epsilon_{ex}(k) = \frac{2e^2}{\pi} k_f f(x), \quad (2.109)$$

onde  $x \equiv \frac{k}{k_f}$  e  $f(x)$  é dado por:

$$f(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (2.110)$$

Precisamos da energia média de troca, ou seja  $\langle \epsilon_{ex}(k) \rangle$ . O valor desta média é dada por [7]:

$$\langle \epsilon_{ex}(k) \rangle = \frac{2e^2}{\pi} k_f \underbrace{\langle f(x) \rangle}_{= \frac{3}{4}}, \quad (2.111)$$

portanto,

$$\langle \epsilon_{ex}(k) \rangle = \frac{3e^2}{2\pi} k_f, \quad (2.112)$$

substituindo o valor de  $k_f$ , equação (2.78), podemos reescrever a equação (2.112) como:

$$\langle \epsilon_{ex}(k) \rangle = \frac{3e^2}{2\pi} [3\pi^2 \eta(r)]^{1/3}. \quad (2.113)$$

A energia total de troca será a soma sobre todos os estados  $k' < k_f$ ,

$$E_{ex} = 2 \sum_{k' < k_f} \epsilon_{ex}(k), \quad (2.114)$$

$$E_{ex} = 2 \sum_{k' < k_f} \frac{2e^2}{\pi} k_f f\left(\frac{k}{k_f}\right), \quad (2.115)$$

$$E_{ex} = \frac{2e^2}{\pi} k_f \sum_{k' < k_f} \left[ 1 + \frac{k_f^2 - k'^2}{2k_f k'} \ln \left| \frac{k' + k_f}{k_f - k'} \right| \right], \quad (2.116)$$

transformando a soma da última equação em uma integral, teremos

$$E_{ex} = \frac{2e^2}{\pi} k_f \int_{k' < k_f} \left[ 1 + \frac{k_f^2 - k'^2}{2k_f k'} \ln \left| \frac{k' + k_f}{k_f - k'} \right| \right]. \quad (2.117)$$

Resolvendo esta integral teremos [7], enfim, a energia de troca, dada por:

$$E_{ex} = N \frac{3e^2 k_f}{4\pi}. \quad (2.118)$$

E a energia por unidade de volume será:

$$\epsilon_{ex}(k) = \frac{E_{ex}}{V} = \frac{N}{V} \frac{3e^2 k_f}{4\pi}. \quad (2.119)$$

Substituindo  $k_f$ , equação (2.78), e identificando  $\frac{N}{V} = \eta(r)$ , equação (2.62), teremos

$$\epsilon_{ex}(r) = \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \eta^{4/3}(r). \quad (2.120)$$

Portanto, a energia total dada pela equação (2.101) com a correção devido às interações de troca será:

$$\begin{aligned} E[\eta(r)] &= \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \int d^3r \eta^{5/3}(r) - Ze^2 \int d^3r \frac{\eta(r)}{r} \\ &+ e^2 \int \int d^3r d^3r' \frac{\eta(r)\eta(r')}{|r-r'|} - \int d^3r \epsilon_{ex}(r), \end{aligned} \quad (2.121)$$

ou de forma mais explícita:

$$E[\eta(r)] = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \int d^3r \eta^{5/3}(r) - Ze^2 \int d^3r \frac{\eta(r)}{r} + e^2 \int \int d^3r d^3r' \frac{\eta(r)\eta(r')}{|r-r'|} - \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \eta^{4/3}(r), \quad (2.122)$$

Após todo este desenvolvimento temos em mãos a energia total do sistema. Queremos então encontrar a densidade e a energia do estado fundamental; para isso podemos aplicar o princípio variacional na expressão  $E[\eta(r)]$ . Para tanto, o seguinte vínculo deve ser satisfeito:

$$\int d^3r \eta(r) = N. \quad (2.123)$$

Usando o método dos multiplicadores de Lagrange, devemos minimizar o funcional  $\Omega_{TFD}$ , que é definido como:

$$\Omega_{TFD} = E[\eta(r)] - \Gamma \left\{ \int d^3r \eta(r) - N \right\}, \quad (2.124)$$

onde  $\Gamma$  é um multiplicador de Lagrange. Para pequenas variações de  $\eta(r)$ , teremos:

$$\frac{\delta}{\delta\eta(r)} \Omega_{TFD} = \frac{\delta}{\delta\eta(r)} E[\eta(r)] - \frac{\delta}{\delta\eta(r)} \Gamma \left\{ \int d^3r \eta(r) - N \right\}, \quad (2.125)$$

$$\frac{\delta}{\delta\eta(r)} \Omega_{TFD} = \frac{\delta}{\delta\eta(r)} E[\eta(r)] - \Gamma \int d^3r \frac{\delta}{\delta\eta(r)} \eta(r). \quad (2.126)$$

Como esta expressão deve ser um extremo, então  $\frac{\delta}{\delta\eta(r)} \Omega_{TFD} = 0$ , assim:

$$\frac{\delta}{\delta\eta(r)} E[\eta(r)] - \Gamma \int d^3r \frac{\delta}{\delta\eta(r)} \eta(r) = 0. \quad (2.127)$$

Substituindo a expressão  $E[\eta(r)]$ , obtemos:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta\eta(r)} \left\{ \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \int d^3r \eta^{5/3}(r) - Ze^2 \int d^3r \frac{\eta(r)}{r} \right\} \\ & + \frac{\delta}{\delta\eta(r)} \left\{ e^2 \int \int d^3r d^3r' \frac{\eta(r)\eta(r')}{|r-r'|} - \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \eta^{4/3}(r) \right\} \\ & - \Gamma \int d^3r \frac{\delta}{\delta\eta(r)} \eta(r) = 0. \end{aligned} \quad (2.128)$$

Calculando as variações:

$$\begin{aligned} & \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \int d^3r \frac{5}{3} \eta^{2/3}(r) - Ze^2 \int d^3r \frac{1}{r} \\ & + e^2 \int \int d^3r d^3r' \frac{\eta(r')}{|r-r'|} - \frac{3e^2}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3r \frac{4}{3} \eta^{1/3}(r) \\ & - \Gamma \int d^3r = 0, \end{aligned} \quad (2.129)$$

como esta última equação independe de como  $d^3r$  varia, então a soma de todos os termos de cada uma das integrais acima deve ser nulo, ou seja

$$\frac{h^2}{2m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \eta^{2/3}(r) - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int d^3r' \frac{\eta(r')}{|r-r'|} - e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \eta^{1/3}(r) - \Gamma = 0. \quad (2.130)$$

A equação acima pode ser resolvida para a densidade.

Verifica-se então que nos trabalhos de Thomas-Fermi e Thomas-fermi-Dirac há uma vantagem muito grande em se trocar os orbitais pela densidade eletrônica. Verificaremos mais a diante que esta substituição nos levará ao nascimento de uma das teorias de maior sucesso no que diz respeito ao tratamento de estruturas eletrônicas.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O principal desafio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é tentar descrever todas as propriedades de um sistema multieletrônico em termos da densidade eletrônica. Essa mudança de perspectiva se torna muito útil, pois trocamos uma função de onda que depende de  $3N$  coordenadas, onde  $N$  é o número total de elétrons, por uma função escalar que depende apenas da posição  $r$ . Ficou claro nas teorias de Thoma-Fermi e Thoma-Fermi-Dirac que abordar problemas de sistemas multieletrônicos substituindo os orbitais por uma densidade eletrônica era muito mais conveniente. Devido a esta facilidade, a DFT tornou-se uma ferramenta imprescindível nos cálculos de estruturas eletrônicas em matéria condensada. Esta formulação aplica-se a qualquer sistema de partículas interagentes submetidas a um potencial externo  $V_{ext}(r)$ . Um caso particular deste potencial externo  $V_{ext}(r)$  é aquele gerado por um conjunto de núcleos estáticos. Consideremos, então, um conjunto de  $N$ -elétrons submetidos a esse potencial. O hamiltoniano desse sistema se escreve como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (2.131)$$

Os primeiros a legitimar o uso da densidade eletrônica  $\eta(r)$  como uma variável fundamental foram P. Hohenberg e W. Kohn [3]. Publicado em 1964, a aproximação de Hohenberg-Kohn (HK) [2] é uma formulação da DFT como uma teoria exata de sistemas de muitos corpos. A relação estabelecida por HK está ilustrada na Fig. 2.4 e pode ser traduzida nos seguintes teoremas [8]:

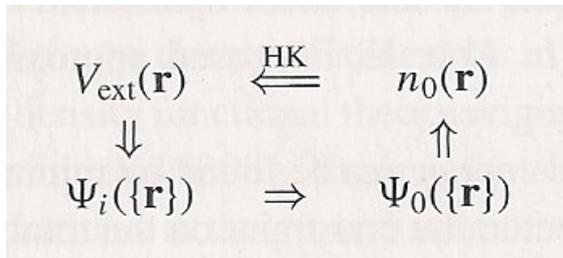


Figura 2.4: Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas pequenas denotam a solução usual da equação de Schrödinger onde o potencial externo determina todos os estados do sistema, inclusive o estado fundamental e sua densidade. A seta grande, rotulada com *HK*, indica o conteúdo do teorema de Hohenberg-Kohn, o qual completa o ciclo.

**Teorema I** Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo  $V_{ext}(r)$ , o potencial  $V_{ext}(r)$  é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental  $\eta_0(r)$ .

**Corolário I** Já que o hamiltoniano é inteiramente determinado, exceto por uma constante que desloca a energia total, segue-se que as funções de onda dos muitos corpos, para todos os estados (fundamental ou excitado), estão determinadas. Portanto, todas as propriedades do sistema estão completamente determinadas dado apenas a densidade do estado fundamental  $\eta_0(r)$ .

**Prova** Suponha que existam dois potenciais externos diferentes  $V_{ext}^{(1)}(r)$  e  $V_{ext}^{(2)}(r)$  os quais diferem por mais que uma constante. Suponha também que esses potenciais levam-nos à mesma densidade do estado fundamental  $\eta_0(r)$ . Os dois potenciais externos levam-nos à hamiltonianos distintos,  $\hat{H}^{(1)}$  e  $\hat{H}^{(2)}$ , os quais geram funções de onda diferente para o estado fundamental, ou seja  $\Psi_0^{(1)}$  e  $\Psi_0^{(2)}$ , porém, por hipótese, geram a mesma densidade para o estado fundamental. Já que  $\Psi_0^{(2)}$  não é o autoestado fundamental de  $\hat{H}^{(1)}$ , segue-se que:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle < \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle. \quad (2.132)$$

A inequação acima só é válida se o estado fundamental é não degenerado; assumiremos que nosso estado fundamental é não degenerado. O último termo da equação (2.132) pode ser reescrito como:

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle + \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle, \quad (2.133)$$

como os hamiltonianos diferem apenas pelo potencial externo, teremos

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \langle \Psi_0^{(2)} | V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r) | \Psi_0^{(2)} \rangle, \quad (2.134)$$

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r)] \Psi_0^{*(2)} \Psi_0^{(2)}, \quad (2.135)$$

como  $\eta_0(r) \equiv \Psi_0^{*(2)} \Psi_0^{(2)}$ , então

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r)] \eta_0(r). \quad (2.136)$$

Substituindo (2.136) em (2.132), teremos

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r) \right] \eta_0(r). \quad (2.137)$$

Por outro lado, se considerarmos  $E^{(2)}$  ao invés  $E^{(1)}$ , da mesma forma como fizemos acima, encontraremos o mesmo resultado diferindo apenas nos índices, pois  $1 \rightarrow 2$  e  $2 \rightarrow 1$ , assim

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[ V_{ext}^{(2)}(r) - V_{ext}^{(1)}(r) \right] \eta_0(r). \quad (2.138)$$

Portanto, se adicionarmos (2.138) a (2.137), encontraremos a seguinte contradição

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}. \quad (2.139)$$

Esse é o resultado desejado, pois indica que não pode haver dois potenciais externos diferentes que nos dê a mesma densidade de carga do estado fundamental. A densidade determina de forma única o potencial externo. O corolário segue-se do fato do hamiltoniano ser unicamente determinado pela densidade do estado fundamental. Portanto, em princípio, as funções de onda para quaisquer estados serão determinadas resolvendo-se a equação de Schrödinger. As soluções da equação de Schrödinger, compatíveis com a densidade dada, só irá gerar a função de onda do estado fundamental, que é única, se a energia fornecida por ela for a menor. ■

**Teorema II** *Um funcional universal para a energia  $E[\eta]$  em termos da densidade  $\eta(r)$  pode ser definida, válido para qualquer potencial externo  $V_{ext}(r)$ . Para qualquer potencial particular  $V_{ext}(r)$ , a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional. Portanto, a densidade que minimiza o funcional da energia,  $E[\eta]$ , é justamente a densidade exata do estado fundamental,  $\eta_0(r)$ .*

**Corolário II** *O funcional  $E[\eta]$  sozinho é suficiente para determinar a energia do estado fundamental e sua densidade.*

**Prova** Suponha que as densidades  $\eta^{(n)}(r)$  são as densidades do estado fundamental dos elétrons do hamiltoniano com algum potencial externo. Tais densidades são ditas *V-representáveis*. Essas definem um espaço de densidades possíveis dentro do qual podemos construir *funcionais*. Já que todas as propriedades, tais como energia cinética, energia interna, etc. são unicamente determinadas se  $\eta(r)$  for especificado, então cada uma dessas propriedades pode ser vista como um funcional de  $\eta(r)$ , inclusive a energia total pode ser expressa em termos de um funcional, a saber

$$E_{HK}[\eta] = T[\eta] + E_{int}[\eta] + \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r), \quad (2.140)$$

$$E_{HK}[\eta] \equiv F_{HK}[\eta] + \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r). \quad (2.141)$$

O funcional  $F_{HK}[\eta]$ , definido na equação acima, contém toda a informação relativa a energia cinética, energia potencial e toda energia interna do sistema de elétrons interagentes,

$$F_{HK}[\eta] \equiv T[\eta] + E_{int}[\eta]. \quad (2.142)$$

Essa expressão deve ser universal, pois ao construí-la levamos em conta apenas a energia cinética dos elétrons e as interações internas entre os mesmos, o que independe do potencial externo adotado.

Consideremos agora um sistema com a densidade do estado fundamental dada por  $\eta_0^{(1)}(r)$  correspondente ao potencial externo  $V_{ext}^{(1)}(r)$ . Levando em consideração a discussão acima, o funcional de HK,  $E_{HK}$ , é igual ao valor esperado do hamiltoniano com respeito ao único estado fundamental, ou seja  $\Psi_0^{(1)}$ . De forma explícita, o valor esperado é escrito como:

$$E^{(1)} = E_{HK}[\eta^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (2.143)$$

Considerando agora uma densidade  $\eta^{(2)}(r)$ , a qual corresponde a uma função de onda diferente, neste caso  $\Psi^{(2)}$ , segue-se que a energia  $E^{(2)}$  deste estado é maior que  $E^{(1)}$ , portanto:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (2.144)$$

Assim, a energia dada pela equação (2.141), em termos do funcional de HK, avaliada para a densidade do estado fundamental correto,  $\eta_0(r)$ , é conseqüentemente menor que o valor obtido para qualquer outra densidade  $\eta(r)$ .

Portanto, se o funcional  $F_{HK}[\eta]$  é conhecido, então pelo processo de minimização da energia total do sistema, equação (2.141), encontramos a densidade e a energia exata do estado fundamental. O conteúdo desta afirmação confirma o nosso corolário. ■

Pudemos verificar ao longo desta seção todo o formalismo em que a DFT está baseada. No entanto, nosso problema ainda não foi resolvido. Não obtivemos um método para determinar a densidade  $\eta_0(r)$  nem a energia  $E_0$  do estado fundamental, apenas mostramos formalmente que podemos expressar qualquer observável em termos da densidade eletrônica. Portanto, do ponto de vista prático, um observável físico pode ser determinado por:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\eta(r)], \quad (2.145)$$

onde  $O$  é um observável arbitrário. Mostramos também que o potencial externo  $V_{ext}(r)$  é unicamente determinado pela densidade eletrônica e, dessa forma, a seguinte relação é válida:

$$\eta_0(r) \rightarrow V_{ext}(r) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \{\Psi_i(\mathbf{r})\}. \quad (2.146)$$

Precisamos agora estabelecer um método para determinar tanto  $\eta_0(r)$  quanto  $E_0$ , no entanto, o resultado desejado só foi possível com o advento das equações de Kohn-Sham.

### 2.3.2 Equações de Kohn-Sham

Para tentar resolver o problema de muitos corpos interagentes levando em conta todo o arcabouço teórico desenvolvido por HK, Kohn-Sham (KS), em 1965 [4], propuseram resolver o problema da seguinte forma: troca-se o problema original de muitos corpos interagentes por um sistema auxiliar. Essa troca leva, em princípio, a cálculos exatos das propriedades dos sistemas interagentes.

O *Ansatz* de KS define um sistema não interagente (sistema auxiliar) de tal forma que reproduza a densidade do estado fundamental do sistema interagente. Essa escolha nos leva à equações de partículas independentes, que por sua vez são mais simples de se resolver. Toda a dificuldade no tratamento das interações entre as partículas está incorporada em um ente definido como funcional de troca e correlação.

A construção do sistema auxiliar mencionado anteriormente se baseia nas seguintes hipóteses:

**Hipótese I** *A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar formado por partículas não interagentes. Essa configuração para o sistema auxiliar é chamada "V-representabilidade não interagente". Contudo, não há prova rigorosa para a validade geral deste método para os sistemas reais de interesse. Procedemos assumindo a validade geral e verificamos ao final os resultados. Isto nos leva a uma relação entre o sistema real e o auxiliar mostrado na Fig. 2.5.*

**Hipótese II** *O hamiltoniano auxiliar é escolhido de forma a ter um potencial local efetivo  $V_{eff}^\sigma(r)$  agindo no elétron de spin  $\sigma$  no ponto  $r$ . A forma local deste potencial, em princípio, não é essencial. Aqui, como nas outras aproximações desenvolvidas até o momento, a interação spin-órbita é ignorada, exceto no caso de simetria de spin onde o potencial efetivo auxiliar  $V_{eff}^\sigma(r)$  pode depender explicitamente da variável de spin. Neste caso, portanto, temos uma densidade correta para cada spin.*

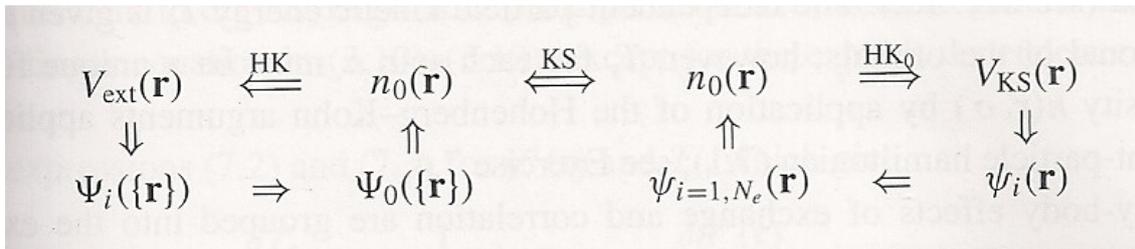


Figura 2.5: Representação esquemática do *ansatz* de Kohn-Sham. A notação  $HK_0$  indica o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não interagente. As setas rotuladas com  $KS$  fornece a conexão entre ambos os sistemas de muitos corpos e o não interagente. Assim, a seta rotuladas  $KS$  indica uma relação unívoca entre os sistemas. Portanto, em princípio, a solução do problema de partículas independentes nos fornece todas as propriedades do sistema interagente original.

Sob estas hipóteses, os cálculos reais são executados no sistema auxiliar definido pelo hamiltoniano auxiliar dado por (usando unidades atômicas):

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(r). \quad (2.147)$$

Neste ponto, a forma de  $V^\sigma(r)$  não é especificada e a expressão pode ser aplicada para todo  $V^\sigma(r)$  em algum intervalo, a fim de definir funcionais para um intervalo de densidades. Para um sistema de  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$  elétrons independentes obedecendo esse hamiltoniano, o estado fundamental tem um elétron em cada um dos  $N^\sigma$  orbitais  $\psi_i^\sigma(r)$  com o menor autovalor dado por  $\epsilon_i^\sigma$ . A densidade

do sistema auxiliar é dada pela soma dos quadrados dos orbitais para cada spin, ou seja:

$$\eta(r) = \sum_{\sigma} \eta(r, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(r)|^2. \quad (2.148)$$

A energia cinética das partículas independentes,  $T_s$ , é dada por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma}(r) | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma}(r) \rangle, \quad (2.149)$$

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \nabla \psi_i^{\sigma}(r) | \nabla \psi_i^{\sigma}(r) \rangle, \quad (2.150)$$

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(r)|^2. \quad (2.151)$$

Definimos a energia de interação coulombiana clássica da densidade eletrônica  $\eta(r)$  como:

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\eta(r) \eta(r')}{|r - r'|}. \quad (2.152)$$

A aproximação de Kohn-Sham para a interação completa do problema de muitos corpos é feito reescrevendo a expressão de H-K para o funcional da energia do estado fundamental, equação (2.141), da seguinte forma:

$$E_{KS} = T_s[\eta] + \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r) + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta]. \quad (2.153)$$

Aqui  $V_{ext}(r)$  é o potencial externo devido aos núcleos e a qualquer campo externo. A energia cinética das partículas independentes  $T_s$  é dada explicitamente como um funcional dos orbitais  $\psi_i^{\sigma}(r)$ ; no entanto,  $T_s$ , para cada spin, deve ser um funcional único da densidade  $\eta(r, \sigma)$ . Isso é garantido pelo segundo teorema de HK.

Como mencionado anteriormente, todos os efeitos de troca e correlação são combinados em um ente definido como energia de troca e correlação  $E_{xc}[\eta]$ . Se comparamos as expressões de HK, equação (2.141), e KS, equação (2.153), que definem a energia do estado fundamental, podemos encontrar uma relação explícita para  $E_{xc}[\eta]$ . Em termos do funcional de HK,  $F_{HK}[\eta]$  dado pela equação (2.142), teremos:

$$E_{KS}[\eta] = T_s[\eta] + \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r) + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta],$$

$$E_{HK}[\eta] \equiv F_{HK}[\eta] + \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r),$$

subtraindo estas duas equações teremos:

$$E_{HK}[\eta] - E_{KS}[\eta] = F_{HK}[\eta] - (T_s[\eta] + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta]), \quad (2.154)$$

como  $E_{HK}[\eta]$  e  $E_{KS}[\eta]$  são iguais, pois descrevem a energia do mesmo sistema, então

$$0 = F_{HK}[\eta] - (T_s[\eta] + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta]), \quad (2.155)$$

$$E_{xc}[\eta] = F_{HK}[\eta] - (T_s[\eta] + E_{Hartree}[\eta]), \quad (2.156)$$

usando a forma explícita de  $F_{HK}[\eta]$ , equação (2.142),

$$E_{xc}[\eta] = T[\eta] + E_{int}[\eta] - (T_s[\eta] + E_{Hartree}[\eta]), \quad (2.157)$$

$$E_{xc}[\eta] = T[\eta] - T_s[\eta] + E_{int}[\eta] - E_{Hartree}[\eta], \quad (2.158)$$

aqui  $[\eta]$  denota um funcional da densidade  $\eta(r, \sigma)$  que depende da posição  $r$  e do spin  $\sigma$ . A tabela 2.1 mostra o valor de  $T[\eta] - T_s[\eta]$  para alguns átomos.

Átomo	$T[\eta] - T_s[\eta]$ (eV)
$H^-$	0,8
$He$	1,0
$Li^+$	1,1
$Be^{2+}$	1,1
$Li$	1,7
$Be$	2,0

Tabela 2.1: Diferença entre as energias cinéticas do sistema interagente e não interagente [3].

Podemos concluir a partir da equação (2.158) que  $E_{xc}[\eta]$  deve ser um funcional da densidade, pois as expressões do membro direito desta equação são todos funcionais da densidade eletrônica. Vemos claramente a partir dessa equação que o funcional de troca e correlação é composto pela diferença entre a energia cinética do sistema real,  $T[\eta]$ , pela energia cinética do sistema auxiliar e pela diferença entre a energia de interação interna do sistema real pela energia de interação elétron-elétron do sistema auxiliar, que neste caso é representada pela energia de Hartree.

Se o funcional universal  $E_{xc}[\eta]$  definido por (2.158) for conhecido, então a energia exata do estado fundamental e a densidade do sistema multieletrônico podem ser encontradas. Como mencionado no início desta seção, quanto mais precisa for a aproximação feita para  $E_{xc}[\eta]$ , melhor serão os resultados obtidos pelo método de K-S.

A solução para o sistema auxiliar proposto por K-S pode ser resolvido via minimização do funcional da energia com respeito à densidade  $\eta(r, \sigma)$ . Já que  $T_s$ , equação (2.151), é explicitamente expresso como um funcional dos orbitais, porém todos os outros termos presentes no funcional são funcionais de  $\eta(r, \sigma)$ , então podemos aplicar o princípio variacional com respeito aos orbitais  $\psi_i^\sigma(r)$ . Definindo uma energia de K-S,  $E'_{KS}$ , dada por:

$$E'_{KS} = E_{KS} - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \epsilon_i^{\sigma} \left\{ \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(r) \psi_i^{\sigma}(r) - 1 \right\}. \quad (2.159)$$

Onde  $\epsilon_i^{\sigma}$  é um multiplicador de lagrange e o termo entre chaves é um vínculo a ser satisfeito. Outra

condição a ser satisfeita é a ortogonalidade entre as autofunções, ou seja:

$$\langle \psi_i^\sigma(r) | \psi_j^{\sigma'}(r) \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}.$$

Aplicando o método descrito acima na equação (2.159), teremos:

$$\frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} - \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \epsilon_i^\sigma \left\{ \int d^3r \psi_j^{\sigma'*}(r) \psi_j^{\sigma'}(r) - 1 \right\}, \quad (2.160)$$

$$\frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \epsilon_i^\sigma \left\{ \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \int d^3r \psi_j^{\sigma'*}(r) \psi_j^{\sigma'}(r) \right\}, \quad (2.161)$$

$$\frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} - \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \epsilon_i^\sigma \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \psi_j^{\sigma'}(r) \right\}, \quad (2.162)$$

$$\frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r),$$

substituindo a forma explícita de  $E_{KS}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} &= \frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \\ &+ \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \left\{ \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r, \sigma) + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r), \end{aligned} \quad (2.163)$$

usando a regra da cadeia no segundo termo do membro esquerdo, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} &= \frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \\ &+ \frac{\delta}{\delta \eta(r, \sigma)} \left\{ \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r, \sigma) + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} \frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r). \end{aligned} \quad (2.164)$$

Como estamos tentando encontrar um extremos (neste caso um mínimo), então esta última equação deve se anular, assim:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} &= \frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \\ &+ \frac{\delta}{\delta \eta(r, \sigma)} \left\{ \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r, \sigma) + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} \frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r) = 0. \end{aligned} \quad (2.165)$$

Calcularemos separadamente os seguintes termos:  $\frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)}$  e  $\frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)}$ , a saber:

$$\frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \langle \psi_j^\sigma(r) | \nabla^2 | \psi_j^\sigma(r) \rangle \right\}, \quad (2.166)$$

$$\frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \int d^3r \psi_j^{\sigma'*}(r) \nabla^2 \psi_j^{\sigma'}(r) \right\}, \quad (2.167)$$

$$\frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \int d^3r \frac{\delta \psi_j^{\sigma'*}(r)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \nabla^2 \psi_j^{\sigma'}(r), \quad (2.168)$$

usando o resultado obtido na equação (2.17), temos que:

$$\frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \int d^3r \delta_{ij} \delta_{\sigma,\sigma'} \delta(r-r') \nabla^2 \psi_j^{\sigma'}(r), \quad (2.169)$$

$$\frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \nabla^2 \psi_j^{\sigma'}(r), \quad (2.170)$$

$$\frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(r). \quad (2.171)$$

Calculando o próximo termo:

$$\frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(r)|^2 \right\}, \quad (2.172)$$

$$\frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \left\{ \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \psi_j^{\sigma'*}(r) \psi_j^{\sigma'}(r) \right\}, \quad (2.173)$$

$$\frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \frac{\delta \psi_j^{\sigma'*}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)}(r) \psi_j^{\sigma'}(r), \quad (2.174)$$

$$\frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \psi_j^{\sigma'}(r), \quad (2.175)$$

$$\frac{\delta \eta(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \psi_i^\sigma(r). \quad (2.176)$$

Substituindo os resultados obtidos, equações (2.171) e (2.176), na equação (2.165), teremos

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(r) + \frac{\delta}{\delta \eta(r, \sigma)} \left\{ \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r, \sigma) + E_{Hartree}[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} \psi_i^\sigma(r) - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r) = 0, \quad (2.177)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(r) + \left\{ \frac{\delta}{\delta \eta(r, \sigma)} \int d^3r V_{ext}(r) \eta(r, \sigma) + \frac{\delta E_{Hartree}[\eta]}{\delta \eta(r, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}[\eta]}{\delta \eta(r, \sigma)} \right\} \psi_i^\sigma(r) - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r) = 0, \quad (2.178)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(r) + \left\{ V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}[\eta]}{\delta \eta(r, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}[\eta]}{\delta \eta(r, \sigma)} \right\} \psi_i^\sigma(r) - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r) = 0. \quad (2.179)$$

Definindo

$$V_{KS}^{\sigma}(r) \equiv V_{ext}(r) + \underbrace{\frac{\delta E_{Hartree}[\eta]}{\delta \eta(r, \sigma)}}_{\equiv V_{Hartree}(r)} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\eta]}{\delta \eta(r, \sigma)}}_{\equiv V_{xc}^{\sigma}(r)}, \quad (2.180)$$

e

$$\hat{H}_{KS}^{\sigma}(r) \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(r), \quad (2.181)$$

podemos reescrever a equação (2.179) como:

$$\hat{H}_{KS}^{\sigma}(r) \psi_i^{\sigma}(r) = \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(r), \quad (2.182)$$

que são as famosas equações de K-S. Observe que temos uma equação tipo Schrödinger!

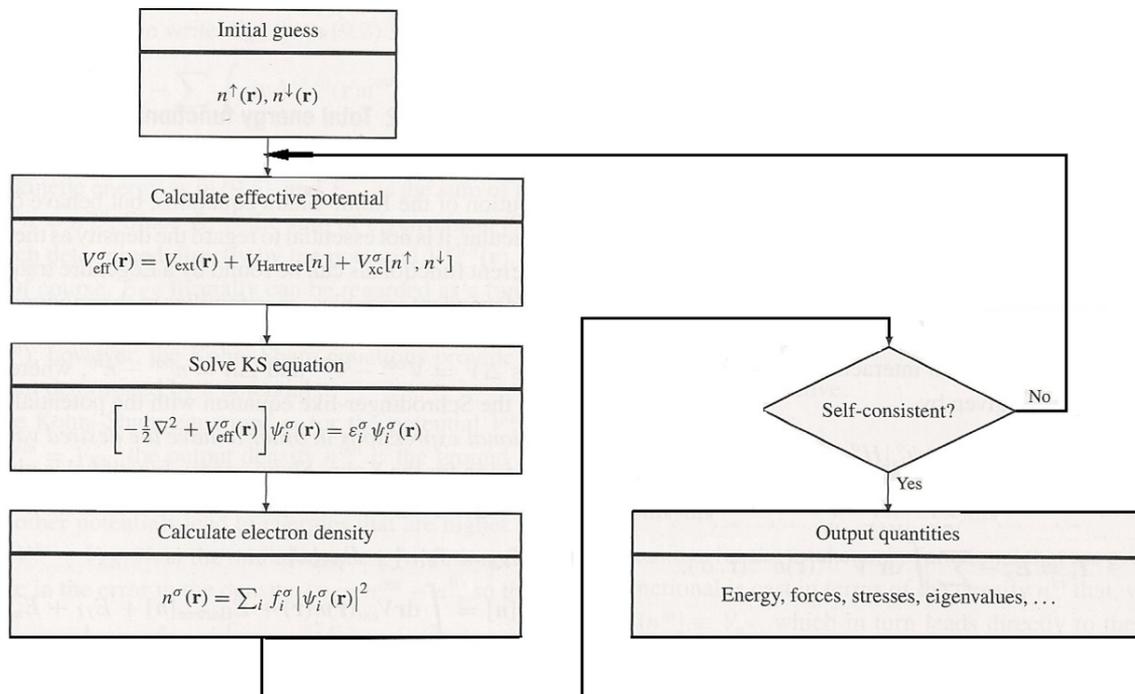


Figura 2.6: Representação esquemática do *loop* auto-consistente para a obtenção da solução das equações de Kohn-Sham [8].

As equações de K-S têm a forma de equações de partícula independente cujo potencial deve ser encontrado via método auto-consistente. A Fig.2.6 representa pictoricamente a forma auto-consistente para encontrar as soluções da equação de K-S. Essas equações são independentes de qualquer aproximação proposta para o potencial de troca e correlação e nos conduz à densidade do estado fundamental e à energia do sistema interagente se  $E_{xc}[\eta]$  for conhecida para o sistema em questão. Além disso, segue-se, a partir dos teoremas de H-K, que a densidade do estado fundamental determina univocamente o potencial, portanto existirá um único potencial de K-S,  $V_{KS}^{\sigma}(r)$ , associado ao sistema eletrônico interagente dado. A solução da equação (2.182) nos dará toda a informação Física que necessitarmos para quantificar nosso sistema interagente.

Temos, portanto, todas as informações que necessitamos para quantificar o estado fundamental. Porém, podemos nos indagar sobre a seguinte questão: e as energias de excitação? Será que essas

energias são bem descritas pelos autovalores de K-S? A resposta é direta: não. A justificativa para a resposta negativa é que os autovalores de K-S não possuem significado físico, ou seja, não correspondem às energias necessárias para adicionar ou retirar elétron do sistema real. A única exceção diz respeito ao maior autovalor em sistemas finitos, pois nesses casos este autovalor é interpretado como o negativo da energia de ionização,  $-I$  [1] [8]. A falha em descrever as energias de excitação, assim como todas as propriedades de caráter dinâmico, que são propriedades de interesse físico, motivaram grandes cientistas, tais como Erich Runge, E. K. U. Gross entre outros, a formular uma teoria que descrevesse a dinâmica dos sistemas eletrônicos. No próximo capítulo, mostraremos os principais resultados de uma teoria alternativa que se mostrou muito útil em descrever a dinâmica desse sistemas.

# Capítulo 3

## Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

### 3.1 Preliminares

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) é uma abordagem teórica para a dinâmica Quântica do problema de muitos corpos. Ela pode ser usada para descrever sistemas quânticos que não são estacionários. Como consequência, a TDDFT fornece um método formalmente exato e praticamente conveniente para a descrição dos mais diversos fenômenos dependentes do tempo.

Novamente, estamos interessados em sistemas constituídos  $N$ -elétrons com coordenadas  $\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_N)$ , porém obedecendo agora a equação de Schrödinger dependente do tempo, a saber:

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

O hamiltoniano agora é escrito como:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{W}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t), \quad (3.2)$$

onde  $\hat{T}(\mathbf{r})$  é a energia cinética,  $\hat{W}(\mathbf{r})$  é o potencial coulombiano e  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t)$  é um potencial qualquer que depende explicitamente do tempo. O hamiltoniano (3.2) é inteiramente geral e descreve uma gama de situações físicas e químicas de interesse, como por exemplo átomos, moléculas ou sólidos em um campo elétrico ou magnético dependente do tempo. Portanto, está claro que estamos interessados em como se dá a dinâmica desse sistema.

Existem, porém, diferentes tipos de evolução temporal em mecânica quântica que são de grande interesse físico. Muitos deles pertencem a um dos dois seguintes cenários [1]:

*Primeiro cenário.* Considere um sistema que inicia-se em um estado fora do equilíbrio e evolui livremente sob um potencial estático. Um exemplo unidimensional é ilustrado na Fig.3.1: no tempo inicial  $t_0$ , a densidade tem uma forma assimétrica a qual, claramente, não é um autoestado do potencial poço quadrado. A densidade é então “liberada” e começa a oscilar para frente e para trás, enquanto que o potencial poço quadrado se mantém estático.

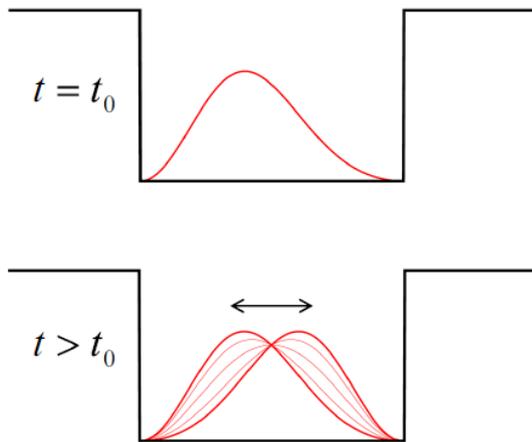


Figura 3.1: O primeiro cenário da evolução temporal: o potencial externo é estático, porém o sistema inicia-se em um estado fora do equilíbrio. A densidade então oscila para frente e para trás

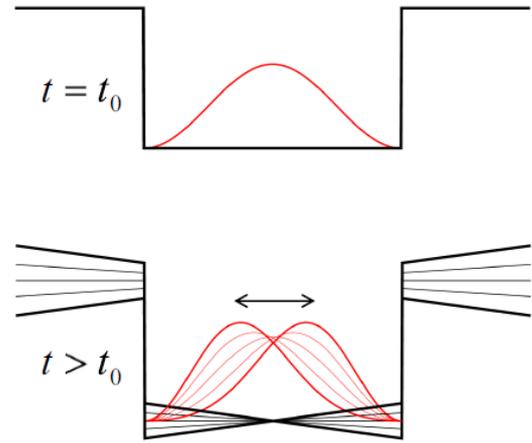


Figura 3.2: O segundo cenário da evolução temporal: O sistema inicia-se a partir do estado fundamental e evolui sob a influência de um potencial externo que é ligado no tempo inicial  $t_0$ .

*Segundo cenário.* Considere agora um sistema que está inicialmente no estado fundamental, e está sujeito a um potencial dependente do tempo que é ligado em  $t_0$ . Esse cenário é ilustrado na Fig.3.2 para um potencial tipo poço quadrado que está “mexendo” sob a imposição de um potencial linear dependente do tempo. Esse cenário guia-nos também a uma densidade oscilante.

TDDFT nos permite descrever ambos os cenários dinâmicos exatamente para qualquer sistema constituído de muitos corpos. Para procedermos na resolução do problema em questão, precisamos derivar uma versão dinâmica da equação de Kohn-Sham. Isso nos permitirá realizar propagações de sistemas quânticos em tempo real, partindo de um estado inicial arbitrário sob a influência de um potencial externo também arbitrário.

Portanto, como veremos, a TDDFT usará muitos conceitos familiares advindos da DFT, o mais proeminente são as idéias de Kohn-Sham, discutidas na Seção 2.3.2, além de uma extensão dependente do tempo dos teoremas de Hohenberg-Kohn, conhecidos como Teoremas de Runge-Gross.

## 3.2 O Teorema de Runge-Gross

Os pilares da DFT são os teoremas de Hohenberg-Kohn, como visto na Seção 2.3.1. A correspondência unívoca entre a densidade do estado fundamental e o potencial externo tornou possível a construção de funcionais. A partir desses funcionais a tarefa de determinar as propriedades do sistema se tornaram menos árduas. Portanto, procurar generalizações para situações dependentes do tempo, em princípio, facilitará a obtenção das propriedades desejadas.

O teorema de Runge-Gross, desenvolvido em 1983 por Erich Runge e E. K. U. Gross [5], consiste em uma generalização dependente do tempo dos teoremas de Hohenberg-Kohn. Na mecânica Quântica “estática” o estado fundamental de qualquer sistema pode ser determinado via

minimização do funcional da energia total, ou seja:

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle. \quad (3.3)$$

Em sistemas dependentes do tempo, não há um princípio variacional em termos da energia total, pois esta quantidade não é uma grandeza conservada. No entanto, existe uma quantidade análoga a energia que se conserva. Essa quantidade é conhecida como ação. Neste caso, a ação é dada por:

$$\mathcal{A}[\Phi] = \int_{t_0}^{t_f} dt \left\langle \Phi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Phi(t) \right\rangle, \quad (3.4)$$

onde  $\Phi(t)$  é uma função de  $N$ -corpos definida em algum espaço conveniente. A partir da equação (3.4) podemos obter duas propriedades da ação: *i*) igualando a derivada funcional em relação  $\Phi^*(t)$  à zero, obtemos a equação de Schrödinger dependente do tempo. Podemos, no entanto, resolver o problema dependente do tempo calculando o ponto estacionário do funcional  $\mathcal{A}[\Phi]$ . A função  $\psi(t)$ , que torna o funcional estacionário, será então a solução da equação de Schrödinger. Devemos observar que aqui não há um "princípio mínimo", como no caso da DFT, mas sim um "princípio estacionário". *ii*) A ação é sempre nula quando  $\Phi(t) = \psi(t)$ , ou seja, a ação é estacionária,  $\mathcal{A}[\psi(t)] = 0$ , quando encontramos a solução.

Tendo as noções da TDDFT, mostraremos a extensão dos teoremas de H-K. Seja dois potenciais  $V(\mathbf{r}, t)$  e  $V'(\mathbf{r}, t)$ , diferindo por mais que uma função que dependa do tempo,  $c(t)$ , então eles não produzirão a mesma densidade dependente do tempo, isto é:

$$V(\mathbf{r}, t) \neq V'(\mathbf{r}, t) + c(t) \implies \eta(\mathbf{r}, t) \neq \eta'(\mathbf{r}, t). \quad (3.5)$$

Esta afirmação implica que existe uma correspondência unívoca entre o potencial e a densidade. Supondo que os potenciais em questão possam ser expandidos em série de Taylor, obtemos:

$$V(r, t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(\mathbf{r})(t - t_0)^k, \quad (3.6)$$

onde os coeficientes  $c_k(r)$  são dados por:

$$c_k(r) = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k}{\partial t^k} V(\mathbf{r}, t) |_{t=t_0}. \quad (3.7)$$

Podemos ainda definir a seguinte função:

$$\mathcal{U}_k(r) = \frac{\partial^k}{\partial t^k} [V(\mathbf{r}, t) - V'(\mathbf{r}, t)] |_{t=t_0}. \quad (3.8)$$

Vemos claramente que se os dois potenciais diferem por mais que uma função dependente do tempo, então o coeficiente na expansão de Taylor, em torno de  $t_0$ , irá diferir por mais de uma constante. Portanto,

$$\exists_{k \geq 0} : \mathcal{U}_k(\mathbf{r}) \neq \text{constante}. \quad (3.9)$$

Mostraremos inicialmente que se  $V(\mathbf{r}, t) \neq V'(\mathbf{r}, t) + c(t)$ , então as densidades de corrente  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{j}'$ , gerados por  $V(\mathbf{r}, t)$  e  $V'(\mathbf{r}, t)$  são também diferentes. A densidade de corrente  $\mathbf{j}$  pode ser escrita como o valor esperado do operador densidade de corrente, a saber:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \psi(t) \rangle, \quad (3.10)$$

onde o operador  $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$  é dado por:

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2i} \left\{ \left[ \nabla \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}(\mathbf{r}) - \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \left[ \nabla \hat{\psi}(\mathbf{r}) \right] \right\}. \quad (3.11)$$

Usaremos agora a equação de movimento da mecânica quântica, o qual é válido para qualquer operador,  $\hat{O}(t)$ ,

$$i \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{O}(t) | \psi(t) \rangle = \left\langle \psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}(t) + \left[ \hat{O}(t), \hat{H}(t) \right] \right| \psi(t) \right\rangle, \quad (3.12)$$

para escrever as equações de movimento para as densidades de corrente  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{j}'$ , a saber:

$$i \frac{d}{dt} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \left\langle \psi(t) \left| \left[ \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{H}(t) \right] \right| \psi(t) \right\rangle, \quad (3.13)$$

$$i \frac{d}{dt} \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) = \left\langle \psi'(t) \left| \left[ \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{H}'(t) \right] \right| \psi'(t) \right\rangle. \quad (3.14)$$

Como iniciamos a partir de um estado inicial fixo, em  $t_0$  as funções de onda, as densidades e as densidades de corrente entre os sistemas com e sem linha são:

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi'(t_0)\rangle \equiv |\psi_0\rangle, \quad (3.15)$$

$$\eta(\mathbf{r}, t_0) = \eta'(\mathbf{r}, t_0) \equiv \eta_0(\mathbf{r}), \quad (3.16)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t_0) = \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t_0) \equiv \mathbf{j}_0(\mathbf{r}). \quad (3.17)$$

Se fizermos a diferença entre as equações de movimento (3.13) e (3.14), obtemos, em  $t_0$  a seguinte expressão:

$$i \frac{d}{dt} \{ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \} |_{t=t_0} = \left\langle \psi_0 \left| \left[ \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{H}(t_0) - \hat{H}'(t_0) \right] \right| \psi_0 \right\rangle, \quad (3.18)$$

como os hamiltonianos  $\hat{H}(t_0)$  e  $\hat{H}'(t_0)$  diferem apenas pelo potencial externo, então a última equação se reescreve como:

$$i \frac{d}{dt} \{ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \} |_{t=t_0} = \langle \psi_0 | \left[ \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), V(\mathbf{r}, t_0) - V'(\mathbf{r}, t_0) \right] | \psi_0 \rangle, \quad (3.19)$$

$$\frac{d}{dt} \{ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \} |_{t=t_0} = \eta_0(\mathbf{r}) \nabla [V(\mathbf{r}, t_0) - V'(\mathbf{r}, t_0)]. \quad (3.20)$$

Vamos assumir que a condição (3.9) seja satisfeita a partir de  $k = 0$ , isto é, os dois potenciais,  $V(\mathbf{r}, t)$  e  $V'(\mathbf{r}, t)$ , diferem desde  $t_0$ . Isto implica que a derivada do lado esquerdo na equação

(3.20) é diferente de zero, pois  $\nabla [V(\mathbf{r}, t_0) - V'(\mathbf{r}, t_0)] \neq 0$ . As duas densidades de corrente  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)$  serão, conseqüentemente, diferentes para  $t > t_0$ . Se  $k$  é muito maior que zero, a equação de movimento é aplicada  $k + 1$  vezes produzindo o seguinte resultado:

$$\frac{d^{k+1}}{dt^{k+1}} \{\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)\} |_{t=t_0} = \eta_0(\mathbf{r}) \nabla \mathcal{U}_k(r). \quad (3.21)$$

O membro direito da equação (3.21) é diferente de zero, o que, novamente, implica que  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \neq \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)$  para  $t > t_0$ . Isto conclui o primeiro passo da prova do teorema de Runge-Gross.

O segundo passo é provar que  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \neq \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)$  implica em  $\eta(\mathbf{r}, t_0) \neq \eta'(\mathbf{r}, t_0)$ . Para prosseguir com esta proposição, partiremos da equação de continuidade, a saber:

$$\frac{\partial}{\partial t} \eta(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t). \quad (3.22)$$

Se escrevermos a equação (3.22) para o sistema com e sem linha e efetuarmos a diferença entre eles, teremos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \{\eta(\mathbf{r}, t) - \eta'(\mathbf{r}, t)\} = -\nabla \cdot \{\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)\}. \quad (3.23)$$

Como antes, queremos uma expressão que envolva a  $k$ -ésima derivada do potencial externo. Efetuando  $(k + 1)$  vezes a derivada temporal na equação (3.23), obtemos:

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} \{\eta(\mathbf{r}, t) - \eta'(\mathbf{r}, t)\} |_{t=t_0} = -\nabla \cdot \frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} \{\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)\} |_{t=t_0}, \quad (3.24)$$

substituindo a expressão (3.21), obtemos:

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} \{\eta(\mathbf{r}, t) - \eta'(\mathbf{r}, t)\} |_{t=t_0} = -\nabla \cdot \{\eta_0(\mathbf{r}) \nabla \mathcal{U}_k(r)\}. \quad (3.25)$$

Pela hipótese (3.9) temos que  $\mathcal{U}_k(r) \neq \text{constante}$ . Conseqüentemente, se

$$\nabla \cdot \{\eta_0(\mathbf{r}) \nabla \mathcal{U}_k(r)\} \neq 0, \quad (3.26)$$

então  $\eta(\mathbf{r}, t_0) \neq \eta'(\mathbf{r}, t_0)$  e portanto o teorema de Runge-Gross estaria demonstrado. Para mostrar que a equação (3.26) é satisfeita, iremos demonstra este resultado por redução ao absurdo. Vamos assumir que  $\nabla \cdot \{\eta_0(\mathbf{r}) \nabla \mathcal{U}_k(r)\} = 0$  com  $\mathcal{U}_k(r) \neq \text{constante}$ , segue-se então a seguinte relação:

$$\int d^3r \mathcal{U}_k(r) \nabla \cdot \{\eta_0(\mathbf{r}) \nabla \mathcal{U}_k(r)\} = 0, \quad (3.27)$$

usando a identidade vetorial  $\nabla \cdot [\alpha \cdot \boldsymbol{\beta}] = \boldsymbol{\beta} \cdot \nabla \alpha + \alpha \nabla \cdot \boldsymbol{\beta}$  para reescrever a equação (3.27), teremos:

$$\int d^3r \{\nabla \cdot [\mathcal{U}_k(r) \eta_0(\mathbf{r}) \nabla \mathcal{U}_k(r)] - \eta_0(\mathbf{r}) [\nabla \mathcal{U}_k(r)]^2\} = 0 \quad (3.28)$$

usando o teorema de Green para reescrever a primeira integral, obtemos a seguinte relação:

$$\int_S \mathcal{U}_k(r) \eta_0(\mathbf{r}) \nabla \mathcal{U}_k(r) \cdot d\mathbf{S} - \int d^3r \eta_0(\mathbf{r}) [\nabla \mathcal{U}_k(r)]^2 = 0. \quad (3.29)$$

A primeira integral anula-se se a densidade e a função  $\mathcal{U}_k(r)$  decaem de maneira razoável quanto  $r \rightarrow \infty$ . Essa afirmação é sempre válida para sistemas finitos. Temos ainda que o integrando  $\eta_0(\mathbf{r}) [\nabla \mathcal{U}_k(r)]^2$  é sempre positivo. Para que a equação (3.29) seja então satisfeita temos que a densidade  $\eta_0$  ou  $\mathcal{U}_k(r)$  devem se anular identicamente. A primeira hipótese é obviamente falsa enquanto a segunda contradiz nossa hipótese inicial de que  $\mathcal{U}_k(r) \neq \text{constante}$ . Isto conclui prova do teorema de Runge-Gross ■

Temos agora em mãos, o ferramental matemático completo que nos permitirá desenvolver a TDDFT. Precisamos agora desenvolver métodos que nos permitam resolver o problema, ou seja, encontrar todas as propriedades desejadas. Na próxima subseção mostraremos a extensão das equações de Kohn-Sham para sistemas dependentes do tempo.

### 3.3 Equações de Kohn-Sham dependentes do tempo

O formalismo desenvolvido por Kohn-Sham tem sido bem sucedido na determinação das propriedades do estado fundamentas na DFT. Portanto, tentar generalizá-las é o primeiro passo para a obtenção das propriedades desejadas. Como mencionado na subseção anterior, o teorema de Runge-Gross reafirma, de modo geral, que qualquer observável pode ser calculado se conhecermos a densidade. Porém, nada nos é falado sobre como calcular esta quantidade. De modo análogo ao que vimos na Seção 2.3.2, procuramos as equações que nos darão toda a informação do sistema em questão, ou seja, estamos à procura de uma generalização das equações de Kohn-Sham. No caso dependente do tempo, a extensão natural da equação Kohn-Sham possui a seguinte forma:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\mathbf{r}, t) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}, t), \quad (3.30)$$

onde  $V_{KS}(\mathbf{r}, t)$  é uma generalização da expressão (2.180), dada por:

$$V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}, t) \equiv V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_{Hartree}(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t), \quad (3.31)$$

onde:

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}, t) = \int d^3r' \frac{\eta(\mathbf{r}', t_0)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.32)$$

O último termo da expressão (3.31), o potencial de troca e correlação, contém todos os efeitos não-triviais dos sistemas de muitos corpos. Na DFT,  $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$  é normalmente escrito como uma derivada da energia de troca e correlação, conforme pode ser observado na equação (2.180). Esse resultado foi obtido via minimização da energia total, mas no caso da TDDFT isto não é mais verdade. Portanto, teremos que encontrar a forma explícita de  $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ .

Van Leeuwen, em 1998 [1] [9], usando o formalismo de Keldish, definiu uma nova ação que contornassem os problemas causais contidos na teoria. Assim, com a nova ação em mãos, o

potencial de troca e correlação pôde ser encontrado. A forma desse potencial é a seguinte:

$$V_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta \tilde{\mathcal{A}}_{xc}}{\delta \eta(\mathbf{r}, \tau)} \Big|_{\eta(\mathbf{r}, t)}, \quad (3.33)$$

onde  $\tau$  representa o pseudo-tempo de Keldish. Inevitavelmente, a forma exata de  $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$  como um funcional da densidade é desconhecida e, portanto, para resolver a equação (3.30), temos que recorrer a algumas aproximações para  $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ .

Após a resolução da equação de Kohn-Sham dependentes do tempo via método auto-consistente, encontramos as autofunções  $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ . De maneira analoga à DFT, a densidade do sistema interagente pode ser obtida a partir da seguinte combinação dos orbitais de Kohn-Sham, a saber:

$$\eta(\mathbf{r}, t) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3.34)$$

Portanto, todo o sistema interagente original pode ser caracterizado.

De modo geral, resolver a equação de Kohn-Sham é muito difícil. No entanto, em certas situações, quando o potencial externo é fraco, podemos usar a teoria de perturbação para obter de modo direto todas as propriedades de interesse. Na próxima seção, trataremos da Teoria da Resposta Linear que nos permitirá obter um “atalho” na hora de caracterizar os sistemas.

### 3.4 Teoria da Resposta Linear

Em muitas situações de interesse prático, sistemas são submetidos à pequenas perturbações e conseqüentemente não desviam muito do estado inicial. Isto acontece em muitas aplicações de espectroscopia, em que a resposta a uma pequena perturbação é usada para sondar as propriedades espectrais de um sistema. Nesses casos, não é necessário resolver completamente a equação de Kohn-Sham. Portanto, o objetivo da teoria da resposta linear é calcular diretamente as mudanças sofridas pelos observáveis, em primeira ordem, usando teoria de perturbação sem calcular as mudanças ocorridas nas funções de onda. Para formalizar o que foi dito, observaremos o que acontece com a densidade quando a perturbação a qual o sistema esta submetido é pequena.

Vamos assumir que, para  $t < t_0$ , o potencial dependente do tempo  $V_{TD}$  seja nulo, ou seja, o sistema está sob a ação apenas do potencial nuclear,  $V^{(0)}$ , e, além disso, o sistema está no estado fundamental com densidade  $\eta^{(0)}$ . Em  $t_0$  nós ligamos a perturbação  $V^{(1)}$  e, portanto, o potencial externo total possui a seguinte forma:  $V_{ext} = V^{(0)} + V^{(1)}$ . Claramente o termo  $V^{(1)}$  induz uma mudança na densidade. Se a perturbação considerada é bem comportada, como na maioria das situações físicas relevantes, então podemos expandir a densidade em termos de uma série perturbativa, a saber [1]:

$$\eta(\mathbf{r}, t) = \eta^{(0)}(\mathbf{r}) + \eta^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \eta^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (3.35)$$

onde  $\eta^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  é a componente de  $\eta(\mathbf{r}, t)$  que depende linearmente em  $V^{(1)}$ ,  $\eta^{(2)}(\mathbf{r}, t)$  é a componente que depende quadraticamente e assim por diante. Como a perturbação considerada, por hipótese,

é fraca, iremos considerar apenas até o termo linear,  $\eta^{(1)}$ . O termo  $\eta^{(1)}$  escrito no espaço das frequências será [1] [9] :

$$\eta^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V^{(1)}(\mathbf{r}', \omega). \quad (3.36)$$

A quantidade  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  é a função resposta linear da densidade. De modo geral, avaliar a quantidade  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  é uma tarefa muito árdua quando tratada via teoria de perturbação [9]. No entanto, podemos recorrer a métodos de TDDFT para simplificar o processo.

Recorrendo ao método de Kohn-Sham dependente do tempo, podemos calcular a mudança linear na densidade usando o sistema fictício desenvolvido por Kohn-Sham, a saber<sup>1</sup>:

$$\eta^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{KS}^{(1)}(\mathbf{r}', \omega). \quad (3.37)$$

A função resposta  $\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  é a função resposta para o sistema não interagente e é, consequentemente, muito mais simples de se calcular. Em termos dos orbitais estacionários não-perturbados de Kohn-Sham, a função resposta se escreve como [9]:

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k}^{\infty} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta}, \quad (3.38)$$

onde  $f_m$  é o número de ocupação do  $m$ -ésimo orbital do estado fundamental de Kohn-Sham. O potencial que aparece na equação (3.37),  $V_{KS}^{(1)}$ , leva em consideração apenas as mudanças lineares do potencial original,  $V_{KS}$ . Esta quantidade pode ser escrita da seguinte forma:

$$V^{(1)}(\mathbf{r}', t) = V^{(1)}(\mathbf{r}, t) + V_{Hartree}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + V_{xc}^{(1)}(\mathbf{r}, t), \quad (3.39)$$

onde a variação do potencial externo é simplesmente dado por  $V^{(1)}$ , enquanto que as outras duas quantidades são dadas por:

$$V_{Hartree}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{\eta^{(1)}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.40)$$

e

$$V_{xc}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3\mathbf{r}' \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta \eta(\mathbf{r}', t')} \eta^{(1)}(\mathbf{r}', t'). \quad (3.41)$$

É útil introduzir o *Kernel* de troca e correlação,  $f_{xc}$ , definido como:

$$f_{xc} = \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta \eta(\mathbf{r}', t')}. \quad (3.42)$$

Combinando os resultados obtidos anteriormente e transformando-os para o espaço das frequências

---

<sup>1</sup>Todos os passos matemáticos relevantes encontram-se feitos no apêndice A

cias, obtemos [9]:

$$\begin{aligned} \eta^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= \int d^3 r' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int d^3 x \int d^3 r' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{x}, \omega) \left[ \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{x}, \mathbf{r}', \omega) \right] \eta^{(1)}(\mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (3.43)$$

A partir das equações (3.36) e (3.43) tem-se a seguinte expressão [9]:

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int d^3 x \int d^3 x' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{x}, \omega) \left[ \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + f_{xc}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \right] \chi_{KS}(\mathbf{x}, \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Esta equação é uma representação exata da resposta densidade linear no sentido de que, se possuirmos o potencial exato de Kohn-Sham, então a solução via método alto-consistente da equação (3.44) nos dará a função resposta do sistema interagente.

Usaremos todo esse formalismo desenvolvido aqui para descrever uma das propriedades de maior interesse, a saber: energias de excitação. Na próxima seção faremos uso da Teoria da Resposta Linear para calcular as energias de excitação de sistemas multieletrônicos.

## 3.5 Energias de Excitação

### 3.5.1 Excitações via teoria da resposta linear

As energias de excitação são definidas como sendo a diferença de energia entre o estado fundamental,  $E_0$ , e um autoestado de interesse  $E_n$ , por exemplo. No entanto, na TDDFT esta metodologia não é muito utilizada, pois para calcular os autoestados precisamos resolver a equação de Kohn-Sham. Em TDDFT, portanto, é útil descrever excitações como sendo um processo dinâmico onde o sistema transita entre dois auto-estados; a energia de excitação então corresponde a uma frequência característica, a qual descreve o rearrajo da densidade de probabilidade durante o processo de transição. Em outras palavras, cada excitação corresponde a um automodo característico do sistema de  $N$ -elétrons interagentes.

A primeira solução alto-consistente da resposta linear, equação (3.44), foi obtida por Zangwill and Soven em 1980 [9]. Os seus resultados para o espectro de absorção de ftons pelo Xenon para as energias abaixo da energia limite de ionização é mostrada na Fig.3.3:

Infelizmente, uma solução completa da equação (3.44) ainda é bastante difícil numericamente [9]. Além do grande esforço requerido para resolver as equações integrais, precisamos ainda da função resposta do sistema não interagente como um *input*. Para obter esta quantidade é necessário executar uma soma sob todos os estados, sejam eles ocupados ou não, conforme equação (3.38). Tais somas convergem lentamente e requerem a inclusão de muitos estado desocupados. Há, no entanto, meios de contornar esse problema. Um desses meios, que será tratado aqui, foi proposto por Petersilka *et al.* [9]

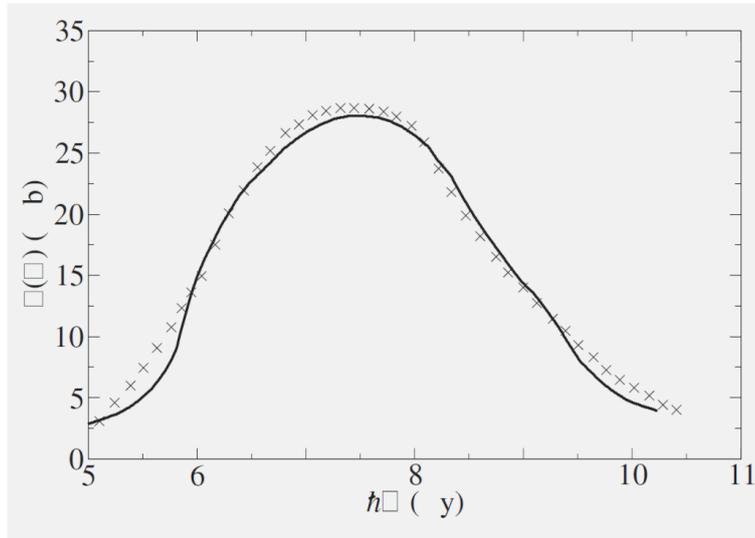


Figura 3.3: Seção transversal da foto - absorção total do xenon versus a energia do foton na vizinhança limiar 4d. A linha sólida representa os cálculos obtidos via TDDFT e os "x" são os resultados experimentais [9].

A função resposta densidade pode ser escrita na representação de Lehmann [9], a saber:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[ \frac{\langle 0 | \eta(\mathbf{r}) | m \rangle \langle m | \eta(\mathbf{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \eta(\mathbf{r}') | m \rangle \langle m | \eta(\mathbf{r}) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right], \quad (3.45)$$

onde  $|m\rangle$  é um conjunto completo de estados com energia  $E_m$ . A partir dessa expansão fica claro que a função resposta linear completa tem pólos nas frequências correspondentes às energias de excitação do sistema interagente, ou seja:

$$\Omega = E_m - E_0. \quad (3.46)$$

Isso faz sentido, pois se aplicarmos uma perturbação cuja frequência corresponde a uma das energias de excitação, então a resposta do sistema será muito grande (vemos um pico no espectro). Como o potencial externo não possui nenhum pólo, então a equação (3.36) implica que  $\eta^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$  tem pólos nas energias de excitação,  $\Omega$ . Por outro lado,  $\chi_{KS}$  tem pólos relativos às energias de excitação do sistema não interagente que são dados pela diferença de energias dos orbitais de Kohn-Sham  $\epsilon_j - \epsilon_k$ , conforme equação (3.38).

Rearranjando os termos na equação (3.43) obtemos uma equação bastante sugestiva<sup>2</sup>, a saber [1] [9]:

$$\int d^3r' [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \eta^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) = \int d^3r' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V^{(1)}(\mathbf{r}', \omega), \quad (3.47)$$

<sup>2</sup>Todos os passos matemáticos relevantes encontram-se feitos no apêndice B

onde  $\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  é definida como:

$$\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \equiv \int d^3 \mathbf{r}'' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right]. \quad (3.48)$$

Como visto anteriormente, no limite em que  $\omega \rightarrow \Omega$  a densidade linear  $\eta^{(1)}$  tem um pólo, enquanto que o lado direito da equação (3.47) se mantém finita. Para a igualdade (3.47) ser satisfeita, é necessário que o operador multiplicando  $\eta^{(1)}$  tenha autovalores nulos para a energia de excitação  $\Omega$ . Isto implica que  $\lambda(\omega) \rightarrow 1$  quando  $\omega \rightarrow \Omega$ , em que  $\lambda(\omega)$  é a solução da seguinte equação de autovalores:

$$\int d^3 \mathbf{r}' \Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \xi(\mathbf{r}', \omega) = \lambda(\omega) \xi(\mathbf{r}', \omega). \quad (3.49)$$

Essa é uma afirmação rigorosa que permite a determinação das energias de excitação de um sistema a partir do conhecimento das expressões  $\chi_{KS}$  e  $f_{xc}$ . É possível transformar essa equação em uma outra tendo as verdadeiras energias de excitação do sistema,  $\Omega$ , como autovalores [9]. Faremos isso usando a seguinte quantidade:

$$\zeta_{jk}(\omega) = \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \varphi_j^*(\mathbf{r}'') \varphi_k(\mathbf{r}'') \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right] \xi(\mathbf{r}', \omega) \quad (3.50)$$

Com a ajuda de  $\zeta_{jk}$ , a equação (3.49) pode ser reescrita como [9]:

$$\sum_{j,k} \frac{(f_k - f_j) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta} \zeta_{jk}(\omega) = \lambda(\omega) \xi(\mathbf{r}, \omega). \quad (3.51)$$

Resolvendo esta equação para  $\xi(\mathbf{r}, \omega)$  e substituindo na equação (3.50), chegamos ao seguinte resultado [1] [9]:

$$\sum_{j',k'} \frac{M_{jk,j'k'}}{\omega - (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'}) + i\eta} \zeta_{j'k'}(\omega) = \lambda(\omega) \zeta_{jk}(\omega), \quad (3.52)$$

onde definimos o elemento de matrix  $M_{jk,j'k'}$ , como:

$$M_{jk,j'k'}(\omega) = (f_k - f_j) \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k^*(\mathbf{r}') \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right]. \quad (3.53)$$

Introduzindo o novo autovalor:

$$\beta_{jk} = \frac{\zeta_{jk}(\Omega)}{\Omega - (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'})}, \quad (3.54)$$

no limite  $\eta \rightarrow 0$ , e usando a condição  $\lambda(\Omega) = 1$ , podemos reformular a equação (3.52) em termos de uma nova equação de autovalor, a saber [1] [9]:

$$\sum_{j',k'} [\delta_{jj'} \delta_{kk'} (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'}) + M_{jk,j'k'}(\Omega)] \beta_{j'k'} = \Omega \beta_{jk}. \quad (3.55)$$

A equação de autovalor (3.55) pode ser resolvida de muitos modos distintos. Por exemplo, é possível expandir todas as quantidades em uma base apropriada e resolver numericamente a equação de autovalor matricial. Como uma alternativa, podemos realizar uma expansão de Laurent

ao redor da energia de excitação. Fazendo essa expansão teremos [9]:

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\varphi_{j_0}(\mathbf{r}) \varphi_{j_0}^*(\mathbf{r}') \varphi_{k_0}(\mathbf{r}') \varphi_{k_0}^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_{j_0} - \epsilon_{k_0}) + i\eta} + \text{ordens mais altas.} \quad (3.56)$$

Desprezando os termos de ordem superior, a equação (3.49) torna-se a chamada aproximação de pólo simples (SPA) que nos fornecem as seguintes energias de excitação [9]:

$$\Omega = \Delta\epsilon + K(\Delta\epsilon), \quad (3.57)$$

onde  $\Delta\epsilon$  é a diferença entre os autovalor de Kohn-Sham do orbital desocupado  $j_0$  e o orbital ocupado  $k_0$ ,

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{j_0} - \epsilon_{k_0}, \quad (3.58)$$

e  $K(\Delta\epsilon)$  é uma correção dada por:

$$K(\Delta\epsilon) = 2\Re \int d^3r \int d^3r' \varphi_{j_0}(\mathbf{r}) \varphi_{j_0}^*(\mathbf{r}') \varphi_{k_0}(\mathbf{r}') \varphi_{k_0}^*(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Delta\epsilon) \right]. \quad (3.59)$$

Embora a energia de excitação (3.57) não seja tão precisa quanto a solução da equação de autovalor, essa fórmula nos fornece uma forma simples e rápida de obter tal propriedade. Para ver o quão precisa essa abordagem é, listamos na Tabela 3.1 as energias de excitação devido a transição  $^1S \rightarrow ^1P$  para alguns átomos.

Átomo	$\Delta_{\epsilon_{LDA}}$	$\Omega_{LDA/ALDA}$	$\Delta_{\epsilon_{EXX}}$	$\Omega_{EXX/PGG}$	$\Omega_{Experimental}$
Be	0.129	0.200	0.130	0.196	0.194
Mg	0.125	0.176	0.117	0.164	0.160
Ca	0.088	0.132	0.079	0.117	0.108
Zn	0.176	0.239	0.157	0.211	0.213
Sr	0.082	0.121	0.071	0.105	0.099
Cd	0.152	0.214	0.135	0.188	0.199

Tabela 3.1: Energias de excitação  $^1S \rightarrow ^1P$  para alguns átomos.  $\Omega_{Experimental}$  indica os resultados experimentais encontrados em [9].

Surpreendentemente, a diferenças entre os autovalores de Kohn-Sham,  $\Delta\epsilon$ , são da mesma ordem de grandeza do  $\Omega_{Experimental}$ ; para outros sistemas essa diferença torna-se ainda menor. Como outro exemplo vide Tabela 3.2.

Pudemos observar nessas tabelas a importância da correção  $K(\Delta\epsilon)$  para a obtenção de um resultado mais preciso nas energias de excitação; a escolha mais conveniente para a aproximação do *Kernel* de troca e correlação varia de sistema para sistema [1].

Portanto, para sistemas cuja perturbação externa é pequena as energias de excitação podem ser obtidas com muita precisão usando a teoria da resposta linear.

Estado $k_0 \rightarrow j_0$	$\Delta\epsilon_{KS}$	exato/ALDA (xc)		exato/PGG		Exata
		SPA	Completa	SPA	completa	
$2^3S$ $1s \rightarrow 2s$	0,74600	0,7357	0,7351	0,7232	0,7207	0,7285
$2^1S$		0,7718	0,7678	0,7687	0,7659	0,7578
$3^3S$ $1s \rightarrow 3s$	0,8392	0,8366	0,8368	0,8337	0,8343	0,8350
$3^1S$		0,8458	0,8461	0,8448	0,8450	0,8425
$4^3S$ $1s \rightarrow 4s$	0,8688	0,8678	0,8679	0,8667	0,8671	0,8672
$4^1S$		0,8714	0,8719	0,8710	0,8713	0,8701
$2^3P$ $1s \rightarrow 2p$	0,7772	0,7702	0,7698	0,7693	0,7688	0,7706
$2^1P$		0,7764	0,7764	0,7850	0,7844	0,7799
$3^3P$ $1s \rightarrow 3s$	0,8476	0,8456	0,8457	0,8453	0,8453	0,8456
$3^1P$		0,8483	0,8483	0,8500	0,8501	0,8486
$4^3P$ $1s \rightarrow 4s$	0,8722	0,8714	0,8715	0,8712	0,8713	0,8714
$4^1P$		0,8726	0,8726	0,8732	0,8733	0,8727
Desvio abs. Médio	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	
Erro médio %	0,15%	0,13%	0,13%	0,13%	0,13%	

Tabela 3.2: Comparação da energia de excitação para o Hélio neutro, calculado a partir do potencial de troca e correlação exato [9]. SPA significa “single pole approximations”, enquanto “completa” significa solução da equação (3.55) negligenciando estados contínuos.

# Capítulo 4

## Conclusões e Perspectivas Futuras

Tratamos ao longo deste trabalho sistemas constituídos de muitos elétrons por varios métodos, cujas premissas eram completamente diferentes. No capítulo 2 tratamos, basicamente, os sistemas multieletrônicos via duas grandes teorias, a saber: “métodos baseados em funções de onda” e Teorias do Funcional da Densidade. Os métodos que mais se destacaram foram as teorias de Hartre, Hartree-Fock, Thomas-Fermi e Thomas-Ferm-Dirac. Essas aproximações, como são conhecidas, nos permitiram escrever as energias de excitação e a energia total do sistema, por exemplo. Permitiram também a criação de uma teoria muito mais abrangente conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT), cujos fundamentos garantem que quaisquer propriedades podem ser escritas como funcionais. A DFT se mostrou muito útil no cálculo das propriedades do estado fundamental, no entanto, propriedades dependentes do tempo não eram comtempladas. A extensão natural desta teoria para fenômenos dependentes do tempo foi realizadas por E. Runge e E. K. U. Gross. Essa teoria ficou conhecida como Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT).

Vimos ao longo do último capítulo todo o formalismo no qual a TDDFT está baseada e o quão precisa ela pode ser na determinação das energias de excitação. Porém, a TDDFT mostra-se muito útil na descrição de muitas outras propriedades e possui aplicabilidade nas mais diversas áreas. Como exemplo, na Biologia tem-se utilizado a TDDFT no estudo de grandes biomoléculas com o objetivo de entender a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas [1]. Outra grande aplicação dessa teoria consiste em estudar óptica linear e não-linear em materiais. Há também estudos que tentam estender essa técnica para sistemas com temperatura finita e sistemas cujas correções relativísticas sejam significantes. A extensão para temperatura finita, por exemplo, permite estudar fenômenos termodinâmicos fora do equilíbrio, além de transporte térmico e propriedades termoelétricas. Como todos os resultados são obtidos por meios numéricos, foram desenvolvidos muitos códigos que contivessem em sua estrutura todo o formalismo da TDDFT. Um dos código mais empregado nessa tarefa é conhecido como Octopus [10]. Tal código, ainda em desenvolvimento, nos permite estudar todos os fenômenos dependentes do tempo citados ao longo deste trabalho com bastante precisão.

Portanto, temos como objetivo futuro estudar toda a técnica mostrado aqui de maneira prática usando o Octopus.

# Apêndice A

## Resposta Linear

Definindo as seguintes quantidades [11], teremos:

$$\chi(rt, r't') = \frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{ext}(r't')} \Big|_{v_{ext}[\rho_0]} \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_1(rt) = \int dt' \int d^3r' \chi(rt, r't') V^{(1)}(r't') \quad (\text{A.2})$$

$$\chi_{KS}(rt, r't') = \frac{\delta\rho[V_{KS}(rt)]}{\delta V_{KS}(r't')} \Big|_{v_{ext}[\rho_0]} \quad (\text{A.3})$$

onde  $V_s(rt)$  é dado por:

$$V_{KS}(\mathbf{r}, t) \equiv V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_{Hartree}(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.4})$$

Reescrevendo a equação (A.1), teremos:

$$\chi(rt, r't') = \int d^3x \int d\tau \frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)} \frac{\delta V_{KS}(x\tau)}{\delta V_{ext}(r't')} \Big|_{v_{ext}[\rho_0]}, \quad (\text{A.5})$$

substituindo  $V_{KS}(\mathbf{r}, t)$ , teremos:

$$\chi(rt, r't') = \int d^3x \int d\tau \frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)} \frac{\delta}{\delta V_{ext}(r't')} \{V_{ext}(\mathbf{r}, \tau) + V_{Hartree}(\mathbf{r}, \tau)\} \quad (\text{A.6})$$

$$\int d^3x \int d\tau \frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)} \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{ext}(r't')} \quad (\text{A.7})$$

calculando as derivadas:

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \int d^3x \int d\tau \frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)} \frac{\delta V_{ext}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')} \\ &+ \int d^3x \int d\tau \frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)} \frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')} \\ &+ \int d^3x \int d\tau \frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)} \frac{\delta V_{xc}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \int d^3x \int d\tau \underbrace{\frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)}}_{\chi_{KS}(rt, x\tau)} \underbrace{\frac{\delta V_{ext}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')}}_{\delta(x\tau - r't')} \\ &+ \int d^3x \int d\tau \underbrace{\frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)}}_{\chi_{KS}(rt, x\tau)} \frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$+ \int d^3x \int d\tau \underbrace{\frac{\delta\rho[V_{ext}(rt)]}{\delta V_{KS}(x\tau)}}_{\chi_{KS}(rt, x\tau)} \frac{V_{xc}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')}, \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \chi_{KS}(rt, r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$+ \int d^3x \int d\tau \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{V_{xc}(x, \tau)}{\delta V_{ext}(r't')}, \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \chi_{KS}(rt, r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau)} \frac{\delta\rho(x', \tau)}{\delta V_{ext}(r't')} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{V_{xc}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau)} \frac{\delta\rho(x', \tau)}{\delta V_{ext}(r't')}, \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \chi_{KS}(rt, r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau')} \underbrace{\frac{\delta\rho(x', \tau')}{\delta V_{ext}(r't')}}_{\chi(x'\tau', r't')} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta V_{xc}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau')} \underbrace{\frac{\delta\rho(x', \tau')}{\delta V_{ext}(r't')}}_{\chi(x'\tau', r't')}, \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \chi_{KS}(rt, r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau')} \chi(x'\tau', r't') \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta V_{xc}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau')} \chi(x'\tau', r't'), \quad (\text{A.18})$$

os termos  $\frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau')}$  e  $\frac{V_{xc}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau')}$ , são dados por:

$$\frac{\delta V_{Hartree}(x, \tau)}{\delta\rho(x', \tau')} = \frac{\delta}{\delta\rho(x', \tau')} \int d^3x' \frac{\rho(x', \tau)}{|x - x'|} = \frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|}$$

$$\frac{\delta V_{xc}(x, \tau)}{\delta \rho(x', \tau')} \equiv f_{xc}(x\tau, x'\tau').$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \chi_{KS}(rt, r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|} \chi(x'\tau', r't') \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) f_{xc}(x\tau, x'\tau') \chi(x'\tau', r't'), \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} \chi(rt, r't') &= \chi_{KS}(rt, r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|} \chi(x'\tau', r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) f_{xc}(x\tau, x'\tau') \chi(x'\tau', r't'). \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Multiplicando a equação (A.21) por  $V^{(1)}(r't')$  e integrando em  $r't'$ , teremos:

$$\begin{aligned} \underbrace{\int d^3r' dt' \chi(rt, r't') V^{(1)}(r't')}_{\equiv \rho_1(rt)} &= \int d^3r' dt' \chi_{KS}(rt, r't') V^{(1)}(r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|} \underbrace{\int d^3r' dt' \chi(x'\tau', r't') V^{(1)}(r't')}_{\equiv \rho_1(x'\tau')}. \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) f_{xc}(x\tau, x'\tau') \underbrace{\int d^3r' dt' \chi(x'\tau', r't') V^{(1)}(r't')}_{\equiv \rho_1(x'\tau')}. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

$$\begin{aligned} \rho_1(rt) &= \int d^3r' dt' \chi_{KS}(rt, r't') V^{(1)}(r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) \left\{ \frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|} + f_{xc}(x\tau, x'\tau') \right\} \rho_1(x'\tau'), \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

$$\begin{aligned} \rho_1(rt) &= \int d^3r' dt' \chi_{KS}(rt, r't') V^{(1)}(r't') \\ &+ \int d^3x \int d\tau \chi_{KS}(rt, x\tau) \underbrace{\int d^3x' \int d\tau' \frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|} \rho_1(x'\tau')}_{V_{\text{Hartree}}(x, \tau)} \\ &+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) f_{xc}(x\tau, x'\tau') \rho_1(x'\tau'), \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

$$\begin{aligned}
\rho_1(rt) &= \int d^3r' dt' \chi_{KS}(rt, r't') V^{(1)}(r't') \\
&+ \int d^3x \int d\tau \chi_{KS}(rt, x\tau) V_{Hartree}(x, \tau) \\
&+ \int d^3x \int d\tau \int d^3x' \int d\tau' \chi_{KS}(rt, x\tau) f_{xc}(x\tau, x'\tau') \rho_1(x'\tau').
\end{aligned} \tag{A.25}$$

A equação (A.25) é a densidade desejada.

# Apêndice B

## Energias de Excitação

Reescrevendo a equação (A.25) de maneira sugestiva teremos (escrevendo-a no espaço das frequências [11]):

$$\int d^3 r' [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \eta^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) = \int d^3 r' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V^{(1)}(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{B.1})$$

onde  $\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  é definida como:

$$\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \equiv \int d^3 \mathbf{r}'' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right]. \quad (\text{B.2})$$

Como visto, no limite em que  $\omega \rightarrow \Omega$  a densidade linear  $\eta^{(1)}$  tem um pólo, enquanto que o lado direito da equação (B.1) se mantém finita. Para a igualdade (B.1) ser satisfeita, é necessário que o operador multiplicando  $\eta^{(1)}$  tenha autovalores nulos para a energia de excitação  $\Omega$ . Isto implica que  $\lambda(\omega) \rightarrow 1$  quando  $\omega \rightarrow \Omega$ , em que  $\lambda(\omega)$  é a solução da seguinte equação de autovalores:

$$\int d^3 \mathbf{r}' \Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \xi(\mathbf{r}', \omega) = \lambda(\omega) \xi(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{B.3})$$

Substituindo a forma explícita de  $\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , teremos:

$$\int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right] \xi(\mathbf{r}', \omega) = \lambda(\omega) \xi(\mathbf{r}, \omega), \quad (\text{B.4})$$

como  $\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega)$  é dado pela expressão

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k}^{\infty} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}'') \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta}, \quad (\text{B.5})$$

temos, substituindo este resultado, a seguinte expressão:

$$\lambda(\omega) \xi(\mathbf{r}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k}^{\infty} \frac{(f_k - f_j) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}'') \varphi_k(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} \xi(\mathbf{r}', \omega) + \quad (\text{B.6})$$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k}^{\infty} \frac{(f_k - f_j) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \varphi_j^*(\mathbf{r}'') \varphi_k(\mathbf{r}'') f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \xi(\mathbf{r}', \omega). \quad (\text{B.7})$$

Definindo a seguinte substituição de variável

$$\zeta_{jk}(\omega) = \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \varphi_j^*(\mathbf{r}'') \varphi_k(\mathbf{r}'') \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right] \xi(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{B.8})$$

teremos:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k}^{\infty} \frac{(f_k - f_j) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta} \zeta_{jk}(\omega) = \lambda(\omega) \xi(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{B.9})$$

Resolvendo a equação (B.9) para a variável  $\xi(\mathbf{r}, \omega)$ , obtemos:

$$\xi(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\lambda(\omega)} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k}^{\infty} \frac{(f_k - f_j) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta} \zeta_{jk}(\omega), \quad (\text{B.10})$$

substituindo-a na equação (B.8), teremos:

$$\begin{aligned} \lambda(\omega) \zeta_{jk}(\omega) = & \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j',k'}^{\infty} \frac{(f_k - f_j)}{\omega - (\epsilon'_j - \epsilon'_k) + i\eta} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}'') \varphi_k(\mathbf{r}'') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} \zeta_{j'k'}(\omega) + \\ & \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j',k'}^{\infty} \frac{(f_k - f_j)}{\omega - (\epsilon'_j - \epsilon'_k) + i\eta} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \varphi_j^*(\mathbf{r}'') \varphi_k(\mathbf{r}'') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k^*(\mathbf{r}') f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \zeta_{j'k'}(\omega), \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

definindo

$$M_{jk,j'k'}(\omega) = (f_k - f_j) \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k^*(\mathbf{r}') \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right], \quad (\text{B.12})$$

teremos:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j',k'} \frac{M_{jk,j'k'}(\omega)}{\omega - (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'}) + i\eta} \zeta_{j'k'}(\omega) = \lambda(\omega) \zeta_{jk}(\omega). \quad (\text{B.13})$$

No limite em que  $\eta \rightarrow 0^+$ ,  $\omega \rightarrow \Omega$  e consequentemente  $\lambda(\omega) \rightarrow 1$ , obtemos:

$$\sum_{j',k'} \frac{M_{jk,j'k'}(\Omega)}{\Omega - (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'})} \zeta_{j'k'}(\Omega) = \underbrace{\lambda(\Omega)}_{=1} \zeta_{jk}(\Omega), \quad (\text{B.14})$$

definindo um novo conjunto de variáveis, a saber:

$$\beta_{jk} = \frac{\zeta_{jk}(\Omega)}{\Omega - (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'})}, \quad (\text{B.15})$$

podemos reescrever a equação (B.14) da seguinte forma:

$$\sum_{j',k'} M_{jk,j'k'}(\Omega) \underbrace{\frac{\zeta_{j'k'}(\Omega)}{\Omega - (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'})}}_{\beta_{j'k'}} = \underbrace{\frac{\zeta_{jk}(\Omega)}{\Omega - (\epsilon_j - \epsilon_k)}}_{\beta_{jk}} [\Omega - (\epsilon_j - \epsilon_k)], \quad (\text{B.16})$$

$$\sum_{j',k'} M_{jk,j'k'}(\Omega) \beta_{j'k'} = \beta_{jk} [\Omega - (\epsilon_j - \epsilon_k)], \quad (\text{B.17})$$

$$\sum_{j',k'} \{ \delta_{jj'} \delta_{kk'} (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'}) + M_{jk,j'k'}(\Omega) \} \beta_{j'k'} = \Omega \beta_{jk}. \quad (\text{B.18})$$

Essa equação de autovalor nos permite calcular as verdadeiras energias de excitação.

# Referências Bibliográficas

- [1] Carsten A. Ullrich and Zeng-hui Yang; A brief compendium of time-dependent density-functional theory. arXiv:1305.1388; January 29, 2014.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, Nov 1964.
- [3] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, 1994
- [4] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation. *Phys. Rev.*, 140:A1133, Nov 1965.
- [5] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52, 997 (1984)
- [6] Franz Schwabl. *Quantum Mechanics*. Springer 4th Edition 2007
- [7] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 2004.
- [8] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, 2004.
- [9] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques. *A Prime in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [10] A. Castro, H. Appel, Micael Oliveira, C.A. Rozzi, X. Andrade, F. Lorenzen, M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, and A. Rubio, octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory, *Phys. Stat. Sol. B* 243 2465-2488 (2006)
- [11] C. A. Ullrich, U. Gossmann, and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 74, 872 (1995).