



OBTENÇÃO DA RELAÇÃO FUNCIONAL ENTRE POTENCIAIS EXATOS E POTENCIAIS OBTIDOS DA APROXIMAÇÃO LOCAL NA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE EM CERTOS SISTEMAS FINITOS

DERIVATION OF THE FUNCTIONAL RELATION BETWEEN EXACT POTENTIALS AND THOSE OBTAINED FROM THE LOCAL APPROXIMATION IN DENSITY FUNCTIONAL THEORY FOR CERTAIN FINITE SYSTEMS

CARINE ZARY DURÃES FROES, ANTONIO CARLOS PEDROZA

Universidade de Brasília, Instituto de Física

Resumo

Este artigo tem como objetivo determinar, para certos sistemas finitos, a relação entre os potenciais de troca e correlação exatos — potenciais que surgem na descrição de sistemas eletrônicos de muitos corpos pelas equações de Kohn-Sham — e aqueles obtidos pela aproximação LDA, "Local Density Approximation" da Teoria do Funcional da Densidade. A possibilidade de encontrar tais relações pode permitir a identificação de potenciais exatos desconhecidos de outros sistemas, utilizando os potenciais conhecidos obtidos por meio da aproximação local LDA. Para isso, foram analisadas as relações entre esses potenciais para os átomos de Berílio (Be) e Lítio (Li), usando-se potenciais exatos previamente obtidos. Os resultados mostraram que o potencial exato não é determinado pela multiplicação do potencial (LDA) por um fator constante para cada átomo. No entanto, isso pode constituir-se numa aproximação extremamente razoável.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade; Potenciais de Troca e Correlação; Aproximação Local; Be; Li.

Abstract

This article aims to determine, for certain finite systems, the relation between the exact exchange-correlation potentials — which arise in the description of many-body electronic systems through the Kohn-Sham equations — and those obtained through the Local Density Approximation (LDA) of Density Functional Theory. The possibility of finding such a relationship may allow for the identification of unknown exact potentials in other systems by using known potentials obtained through the LDA. To this end, the relations between these potentials were analyzed for the

Beryllium (Be) and Lithium (Li) atoms, using previously obtained exact potentials. The results showed that the exact potential is not determined by simply multiplying the LDA potential by a constant factor for each atom. However, this may serve as an extremely reasonable approximation.

Keywords: DFT; Exchange-Correlation Potentials; LDA; Be; Li.

I. INTRODUÇÃO

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma forma alternativa à função de onda multidimensional para representar um sistema de muitos elétrons. Ela se baseia na ideia de que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ contém todas as informações sobre o sistema, o que permite calcular suas propriedades eletrônicas (HOHENBERG; KOHN, 1964; PEDROZA, 2016). Na abordagem usual da DFT a equação fundamental é a equação de Kohn-Sham, (KOHN; SHAM, 1965) na qual os elétrons interagem com um potencial efetivo que inclui o potencial externo aos elétrons, a interação coulombiana entre densidades e o potencial de troca-correlação. Este último termo é obtido formalmente como a derivada funcional do funcional de troca e correlação.

Assim, dentro do formalismo da DFT, a escolha do funcional de troca e correlação é crucial para a precisão dos cálculos. A Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês "*Local Density Approximation*") é uma das formas mais simples de aproximar esse funcional. Na LDA, considera-se um gás de elétrons em um fundo de cargas positivas inertes, em que as propriedades de troca e correlação em cada ponto do sistema podem ser descritas como se os elétrons formassem, localmente em torno desse ponto, um gás de elétrons homogêneo (PARR; YANG, 1995).

O objetivo motivador deste trabalho foi o de buscar determinar a relação entre potenciais exatos e aqueles obtidos pela LDA para certos sistemas finitos, motivado pela possibilidade de encontrar relações gerais entre esses potenciais que possam ser utilizados em sistemas nos quais os potenciais exatos não são conhecidos. Em particular, procuramos verificar, nos casos estudados, se é razoável a aproximação que considera como constante a razão entre esses potenciais de troca e correlação, exato e LDA.

II. METODOLOGIA

A metodologia utilizada no desenvolvimento desse projeto consistiu na busca de uma possível relação entre os potenciais exatos de alguns sistemas finitos e aqueles obtidos pela LDA. Foram utilizados dados da densidade exata, do potencial exato, obtido por um dos autores e do potencial LDA (obtido através da Aproximação da Densidade Local). (ALMBLADH; PEDROZA, 1984). Assim, foi desenvolvido um programa em Python para extrair essas informações de arquivos de texto e gerar gráficos que mostrem diferentes relações entre esses potenciais em função da densidade exata para átomos de *Be* e *Li*.

III. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade é usada como alternativa para descrever de forma realística um sistema de muitos elétrons (PEDROZA, 2016). Essa teoria transforma o complicado problema de resolver a equação de Schroedinger para uma função de onda de N elétrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, em um problema muito mais simples, que depende apenas da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ na coordenada $\vec{r}$ (PARR; YANG, 1995), onde

$$\rho(\vec{r}) = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (1)$$

I. Motivação

Para entender a situação que é resolver um sistema de muitos elétrons, considere a equação de Schroedinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2)$$

com a evolução temporal dada por

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi,$$

onde ψ é a parte espacial da solução e Ψ inclui tanto a parte espacial como a temporal. A Hamiltoniana desse sistema é dada por

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + w(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (3)$$

onde, o primeiro termo representa o operador energia cinética, o segundo termo o potencial externo aos elétrons e o último termo é a repulsão coulombiana entre os elétrons (PEDROZA, 2016).

A energia total do sistema pode ser obtida calculando o valor esperado da Hamiltoniana:

$$\begin{aligned} E[\psi] &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \\ &= \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \end{aligned} \quad (4)$$

sendo, portanto, um funcional da função de onda $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, a qual é solução da equação (2).

A função de onda $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, ignorando as variáveis de spin, é uma função de $3N$ variáveis, onde 3 é o número de dimensões e N representa o número de elétrons. Para $N > 1$, a equação (2) possui apenas soluções numéricas, que, mesmo assim, podem não ser viáveis devido às limitações computacionais (PEDROZA, 2016). Por exemplo, o átomo de Ne possui 10 elétrons, resultando em 30 variáveis espaciais na função de onda. Dessa forma, para gerar uma malha de apenas 10 pontos, seria necessário armazenar 10^{30} dados, ou seja,

10^{30} bytes. Como cada HD de 1TB armazena em torno de 10^{12} bytes, seriam necessários 10^{18} HDs para armazenar apenas os dados do Ne (PEDROZA, 2016).

II. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em um sistema eletrônico modelado pela Hamiltoniana dada pela equação (3), a função de onda e a energia do estado fundamental são obtidas ao minimizar o funcional de energia apresentado na equação (4). Para um sistema com N elétrons, a seleção da função $w(\vec{r})$ determina a Hamiltoniana, e a combinação com o número N determina as características do estado fundamental e as propriedades eletrônicas (HOHENBERG; KOHN, 1964; PEDROZA, 2016; PARR; YANG, 1995).

II.1 Teorema 1

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (1964) afirma que a energia total de um sistema é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ desse sistema. (HOHENBERG; KOHN, 1964; PEDROZA, 2016; PARR; YANG, 1995).

A demonstração deste teorema é simples. No caso não degenerado, basta escolher dois potenciais diferentes $w_1(\vec{r})$ e $w_2(\vec{r})$ com $w_1(\vec{r}) - w_2(\vec{r}) \neq cte$, mas determinando a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. O resultado dessa hipótese é um absurdo matemático. É possível encontrar mais detalhes sobre a prova desse teorema na referência (HOHENBERG; KOHN, 1964; PEDROZA, 2016).

Portanto, uma dada densidade eletrônica do estado fundamental só pode gerar um único potencial externo aos elétrons. Assim, uma vez determinada a densidade eletrônica, o potencial externo e a Hamiltoniana do sistema também estarão definidos como funcionais da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Com a Hamiltoniana, é possível resolver a equação de Schrödinger (2) e determinar a função de onda ψ , que também será funcional de $\rho(\vec{r})$, assim como qualquer propriedade física do sistema. Esse método transforma um problema de $3N$ variáveis em um problema de 3 variáveis espaciais, independentemente do número de elétrons. Além disso, o método pode descrever qualquer estado energético do sistema, não se limitando apenas ao estado fundamental.

II.2 Teorema 2

O segundo Teorema de Hohenberg-Kohn (1964) (HOHENBERG; KOHN, 1964; PEDROZA, 2016; PARR; YANG, 1995) postula que o funcional da energia $E_w[\rho]$ atinge o seu valor mínimo em um determinado ρ_1 com o seu valor sendo a energia do estado fundamental $E_0 = E_w[\rho_1]$ (PARR; YANG, 1995), ou seja,

$$E_0 \leq E_w[\rho]. \quad (5)$$

para todo $\rho \neq \rho_1$. A prova deste teorema, leva em conta o Teorema 1. É possível encontrar mais detalhes sobre a prova desse teorema em (PEDROZA, 2016; PARR; YANG, 1995).

Assumindo que $E_w[\rho]$ é uma funcional diferenciável, a equação (5) requer que a densi-

dade do estado fundamental satisfaça o princípio variacional da energia,

$$\frac{\delta (E_w[\rho] - \lambda \int \rho(\vec{r}) d^3r)}{\delta \rho(\vec{r})} = 0, \quad (6)$$

onde δ indica uma derivada funcional, e λ é um multiplicador de Lagrange (PEDROZA, 2016), resultante do vínculo de a integral da densidade eletrônica sobre todo o volume produzir o número total N de elétrons. A energia do estado fundamental de um sistema com N elétrons pode ser obtida variando $\rho(\vec{r})$ até que se atinja o valor mínimo de $E_w[\rho]$ (PEDROZA, 2016).

III. Kohn-Sham

III.1 O Método de Kohn-Sham

Os *Teoremas 1 e 2* asseguram a existência do funcional $E_w[\rho]$ e confirmam que a energia pode ser calculada através do princípio variacional 6. No entanto, esses teoremas não fornecem uma maneira direta de determinar a expressão do funcional para a energia (PEDROZA, 2016). No entanto, a energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons pode ser obtida pela equação (4), que pode ser escrita como:

$$E_w[\rho] = \int w(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + F[\rho], \quad (7)$$

onde

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ee} | \psi \rangle. \quad (8)$$

Aplicando-se a equação (7) na equação (6), obtém-se

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + w(\vec{r}) = \lambda, \quad (9)$$

onde novamente λ é o multiplicador de Lagrange associado à restrição $\int \rho(\vec{r})d^3r = N$ (PARR; YANG, 1995).

Do ponto de vista clássico, é possível usar a energia de interação entre densidades de carga para descrever o termo $\langle \psi | \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$ (PEDROZA, 2016). Ou seja, sendo $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica em um ponto $\vec{r}$ e $\rho'(\vec{r}')$ a densidade eletrônica em um ponto $\vec{r}'$,

$$V[\rho] = \langle \psi | \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r})v(\vec{r} - \vec{r}')\rho(\vec{r}')d^3r.$$

Com isso, a equação (9) se torna,

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_H(\vec{r}) + w(\vec{r}) - \lambda = 0,$$

onde $V_H(\vec{r}) = \delta V[\rho] / \delta \rho(\vec{r})$ é chamado de Potencial de Hartree. Dessa forma, o único termo desconhecido passa a ser o funcional da energia cinética $T[\rho]$ que inclui, além da energia

cinética do sistema, as correções que aparecem ao se passar da interação coulombiana clássica para a quântica (PEDROZA, 2016).

Uma possibilidade para obter esse funcional, é o modelo de Thomas-Fermi, que constrói formas aproximadas para $\hat{T}[\rho]$ e $\hat{V}_{ee}$. No entanto, ele troca a acurácia pela simplicidade, tornando-se um método inacurado para o tratamento de átomos (PARR; YANG, 1995). Já o método de Khon-Sham faz o contrário, trocando a simplicidade pela acurácia, resultando num método que, apesar de exigir cálculos mais elaborados, produz uma descrição mais precisa dos sistemas eletrônicos, sendo capaz de obter mais detalhes da estrutura eletrônica, resultando em previsões mais realistas para as propriedades físicas e químicas dos átomos.

III.2 Equações de Kohn-Sham

A proposta de W. Kohn e L. Sham (PEDROZA, 2016; PARR; YANG, 1995), foi utilizar outra forma para o funcional $F[\rho]$. De fato, adicionando e subtraindo um termo funcional da Energia Cinética relativo a um sistema de elétrons sem interação $T_0[\rho]$ na equação (8), pode-se escrever

$$F[\rho] = V[\rho] + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (10)$$

onde $E_{xc}[\rho]$ é chamado de funcional da Energia de Troca e Correlação, que é matematicamente igual a $T[\rho] - T_0[\rho]$ e também inclui as correções ao se passar da interação coulombiana quântica para a clássica com o Potencial de Hartree (PEDROZA, 2016).

Com isso, a equação (9) se torna,

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{efe}(\vec{r}) = \lambda, \quad (11)$$

onde

$$v_{efe}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + w(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (12)$$

é chamado de Potencial Efetivo e o termo

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (13)$$

é chamado de Potencial de Troca e Correlação.

A equação (11), com a condição (13), é a mesma equação que seria obtida da Teoria do Funcional da Densidade quando aplicada a um sistema de elétrons não interagentes movendo-se em um potencial externo $v_{efe}(\vec{r})$ (PARR; YANG, 1995). Com isso, dado um potencial $v_{efe}(\vec{r})$, é possível obter a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ que satisfaz a equação (11) resolvendo a equação de Schroedinger para N elétrons não interagentes

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{efe}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (14)$$

com

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (15)$$

As equações (14) e (15) são chamadas de *Equações de Kohn-Sham*. Na equação (13), v_{efe} depende de $\rho(\vec{r})$, então as equações (12), (14) e (15) só podem ser resolvidas com um método auto-consistente (PARR; YANG, 1995). Isso porque, para obter $\phi_i(\vec{r})$, é preciso conhecer $V_H(\vec{r})$ e $v_{xc}(\vec{r})$, que dependem de $\rho(\vec{r})$, dado pela equação (15), que depende de $\phi_i(\vec{r})$ (PEDROZA, 2016). A solução desse problema começa partindo-se de funções conhecidas $\phi_i^{(0)}(\vec{r})$, que são usadas para a construção de $\rho^{(0)}(\vec{r})$ através da equação (15). Com $\rho^{(0)}(\vec{r})$, obtém-se $V_H^{(0)}(\vec{r})$ e $v_{xc}^{(0)}(\vec{r})$. Resolvendo-se a equação de Schroedinger (14), obtém-se novas funções $\phi_i^{(1)}(\vec{r})$. Esse processo é repetido até que o método atinja a auto-consistência, ou seja, que se recupere, na k -ésima iteração, as funções $\phi_i(\vec{r})$ da $(k-1)$ -ésima iteração. Quando isso ocorrer, juntamente com as funções de onda, serão obtidos $V_H(\vec{r})$ e $v_{xc}(\vec{r})$, e as energias ϵ_i terão atingidos a auto-consistência.

IV. Aproximação da Densidade Local (LDA)

As equações de Kohn-Sham (14) e (15) não estão completamente definidas, pois o termo $E_{xc}[\rho]$ (equação (13)) não é conhecido. Para obter o funcional para a energia de troca e correlação, Kohn e Sham consideraram partir de um gás eletrônico localmente homogêneo. No entanto, como um sistema composto por apenas elétrons não é estável devido à repulsão coulombiana, então, é adicionado um fundo de cargas positivas inertes para estabilizar o sistema (PEDROZA, 2016).

A aproximação de Kohn-Sham da densidade local, ou "*local - density approximation*" (LDA), é dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d^3r, \quad (16)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a Energia de Troca e Correlação por partícula de um gás de elétron uniforme de densidade ρ , que pode ser obtida localmente. O Potencial de Troca e Correlação correspondente será obtido pela equação (16) juntamente com a equação (13), resultando em

$$v_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}.$$

A função ϵ_{xc} pode ser separada em termos de troca e correlação

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho).$$

A parte de troca $\epsilon_x(\rho)$ é conhecida, (PARR; YANG, 1995), e dada por

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Já o termo de correlação $\epsilon_c(r_{rs})$ só pode ser obtido numericamente. Os melhores resultados foram obtidos por Ceperley e Adler (PEDROZA, 2016), que calcularam a energia de correlação, ϵ_c , para um gás de elétrons uniforme em estados sem polarização de spins (paramagnético) e com polarização (ferromagnéticos) para diferentes valores da quantidade

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (17)$$

utilizando o método de Monte Carlo Quântico (PEDROZA, 2016; PARR; YANG, 1995; CEPERLEY; ALDER, 1980). Os valores obtidos por Ceperley e Adler foram reproduzidos por uma expressão analítica para ϵ_c em função de r_s evitando, assim, sucessivos procedimentos de interpolação num cálculo auto-consistente. Diferentes parametrizações para essa função analítica foram obtidas, como pode ver visto em (PEDROZA, 2016).

V. Aproximações não Locais

Embora os resultados obtidos usando a LDA tenham sido, em geral, melhores do que se poderia esperar de uma aproximação tão forte como essa, ainda assim, novas aproximações para o funcional de troca e correlação, E_{xc} , foram necessárias para uma descrição mais realistas das propriedades eletrônicas da matéria. Assim, surgiram as Aproximações de Gradiente Generalizado(GGA), a de meta-GGA, de Trocas Exatas, SCAN etc (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; PERDEW et al., 2005; ZIESCHE; KURTH; PERDEW, 1998; SUN; RUZSINSZKY; PERDEW, 2015; KRIEGER; LI; IAFRATE, 1992a; KRIEGER; LI; IAFRATE, 1992b; LI; KRIEGER; IAFRATE, 1993).

Essas novas aproximações tornaram-se tão complexas computacionalmente que em muitos casos são implementadas de forma não auto-consistentes. Elas são chamadas de pós auto-consistentes. Por exemplo, faz-se um cálculo auto-consistente numa aproximação mais simples e obtém-se as funções de onda e as energias de uma partícula. Essas funções são então usadas nas expressões para a energia total nas aproximações mais complexas.

Uma possibilidade de evitar essas dificuldades computacionais é a de obter o potencial de troca e correlação numa aproximação mais simples, por exemplo, a LDA, e por um fator de escala obter a esse potencial numa aproximação mais complexa. Essa proposta foi inicialmente feita por Cafiero e Gonzalez e aperfeiçoada por Lima et al. (CAFIERO; GONZALEZ, 2005; LIMA et al., 2007).

Segundo esse últimos autores, conhecido o potencial de troca e correlação numa dada aproximação A, então, esse potencial numa outra aproximação B pode ser obtido pela relação

$$v_{xc}^B(\vec{r}) = \frac{E_{xc}^A[\rho]v_{xc}^B(\vec{r}) - E_{xc}^B[\rho]v_{xc}^A(\vec{r})}{E_{xc}^A[\rho]} + F[\rho]v_{xc}^A(\vec{r}) \quad (18)$$

onde $E_{xc}^{A,B}[\rho]$ é o respectivo funcional de troca e correlação para a aproximação A e B; $v_{xc}^{A,B}(\vec{r})$ é o correspondente potencial de troca e correlação na aproximação A ou na B. Por sua vez, o fator $F[\rho]$ depende globalmente de cada densidade, mas não de cada coordenada espacial $\vec{r}$.

Eles também mostraram que o primeiro termo do lado direito da equação (18), em geral, é desprezível diante do segundo termo. Com isso, a relação entre os potenciais de troca e correlação das duas aproximações envolvidas passa a ser:

$$v_{xc}^B(\vec{r}) = F[\rho]v_{xc}^A(\vec{r}) \quad (19)$$

tornando a relação bem mais simples e prática se, claro, $F[\rho]$ for conhecido.

Toda a dedução feita para obter essa relação permanece se em lugar da aproximação B aparecer o potencial exato, ou seja, nos casos em que o potencial de troca e correlação exato for conhecido, é possível obter $F[\rho]$ a partir de uma dada aproximação A, por exemplo, a LDA.

Esses potenciais exatos são conhecidos para alguns sistemas finitos (ALMBLADH; PEDROZA, 1984) e a partir deles podemos obter numericamente $F[\rho]$. A obtenção desse fator constituiu no objetivo principal do presente trabalho.

IV. RESULTADOS OBTIDOS

Para buscar uma relação entre os potenciais de troca e correlação exatos (v_{xc}) e aqueles obtidos pela aproximação LDA (v_{xc}^{LDA}), foram elaborados gráficos utilizando dados obtidos por um dos autores do presente trabalho (ALMBLADH; PEDROZA, 1984), para os átomos de berílio e lítio. Para isso, foram desenvolvidos programas em Python para extrair os dados referentes a v_{xc} , v_{xc}^{LDA} e a densidade exata (ρ) de um arquivo texto, para obter relações entre esses potenciais para gerar as curvas desejadas para a investigação dessas relações.

Primeiramente, buscou-se estudar o comportamento das curvas da razão

$$\frac{v_{xc}}{v_{xc}^{LDA}} \quad (20)$$

em função da densidade local exata ρ . Em seguida, um procedimento análogo foi feito para

$$\frac{v_{xc} - v_{xc}^{LDA}}{v_{xc}}, \quad (21)$$

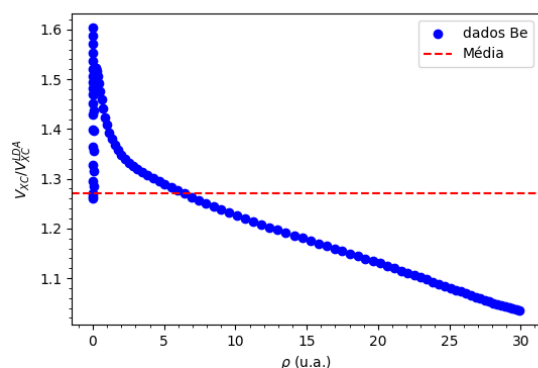
também em função da densidade local exata ρ .

A motivação para analisar essas duas relações decorre do fato que se os potenciais realmente obedecem a equação (19), com $F[\rho]$ constante, então as quantidades representadas nas equações (20) e (21) também serão constantes. Como consequência, qualitativamente, os gráficos deverão ser similares.

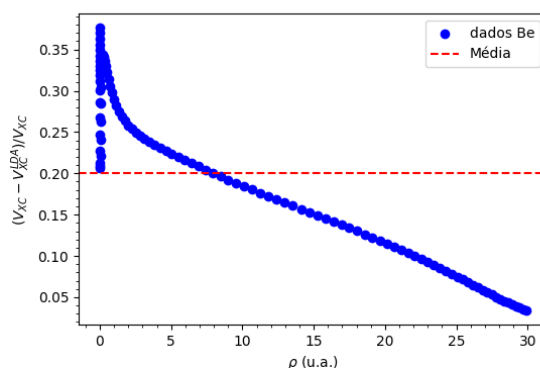
I. BERÍLIO

O átomo de Be possui quatro elétrons e a configuração para o Estado Fundamental é $1s^2 2s^2$ caracterizando um sistema de camadas fechadas. Consequentemente, os potenciais podem ser apresentados em função das densidades eletrônicas radiais.

As Figuras 1 foram geradas a partir das equações (20) e (21) para o átomo de Be. O gráfico 1a apresenta v_{xc}/v_{xc}^{LDA} , enquanto o gráfico 1b mostra $(v_{xc} - v_{xc}^{LDA})/v_{xc}$, todos em função da densidade eletrônica ρ , dada em unidades atômicas. As linhas pontilhadas representam os valores das médias aritméticas das relações de potenciais (20) e (21), respectivamente.



(a) Razão v_{xc}/v_{xc}^{LDA} para o átomo de Be em função da densidade ρ .



(b) Diferença com razão $(v_{xc} - v_{xc}^{LDA})/v_{xc}$ para o átomo de Be em função da densidade ρ .

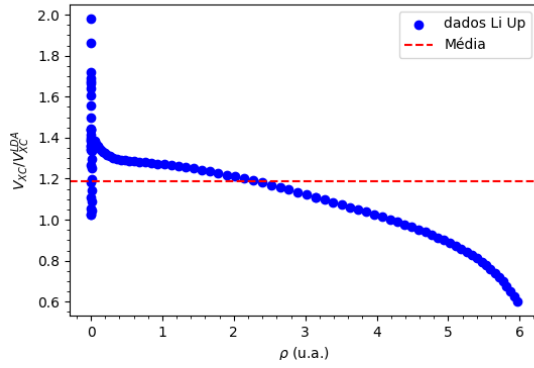
Figura 1: Gráficos gerados com os dados do átomo de Be (ALMBLADH; PEDROZA, 1984).

Os gráficos mostram que a relação entre os potenciais exatos e LDA não são constantes. Por outro lado, essa relação não se afasta muito de um valor médio, indicando que a aproximação feita por (CAFIERO; GONZALEZ, 2005; LIMA et al., 2007) foi razoável. Por outro lado, a semelhança entre os dois gráficos reforça a hipótese de considerar essa relação entre os potenciais como constante.

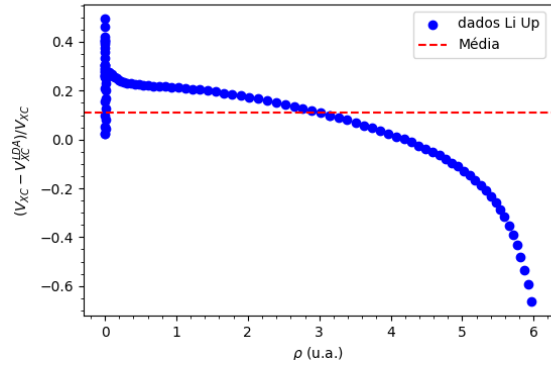
II. LÍTIO

O átomo de Li possui três elétrons e a configuração para o Estado Fundamental é $1s^2 2s$ constituindo-se, pois, num sistema de camada aberta. Nesse caso o tratamento mais adequado é a utilização da versão com densidade radial de spins (BARTH; HEDIN, 1972).

As Figuras 2 e 3 apresentam quatro gráficos gerados a partir das equações (20) e (21) para o átomo de Li. No caso Li foram usadas as densidades de spin em lugar da densidade eletrônica. Consequentemente, essas densidades de spin foram separados em "up" e "down" correspondendo à componente z do spin total igual a $+\hbar/2$ ("up") e a $-\hbar/2$ ("down"), respectivamente. Os gráficos 2a e 3a apresentam v_{xc}/v_{xc}^{LDA} , enquanto os gráficos 2b e 3b mostram $(v_{xc} - v_{xc}^{LDA})/v_{xc}$, todos em função da densidade de spin ρ dada em unidades atômicas. As linhas pontilhadas representam os valores das médias aritméticas das relações de potenciais (20) e (21), apresentadas na Tabela I, juntamente com os intervalos de densidades ρ_{min} e ρ_{max} utilizados para cada átomo.

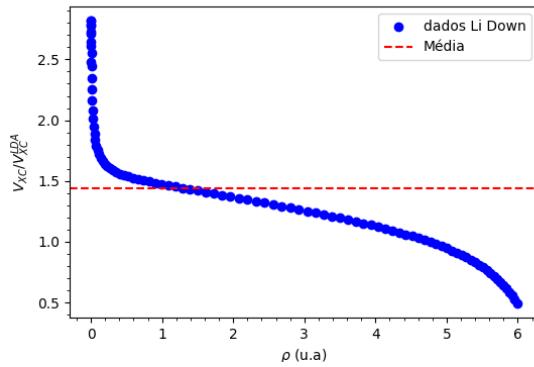


(a) Razão v_{xc}/v_{xc}^{LDA} para o átomo de Li com spin "up" em função da densidade ρ .

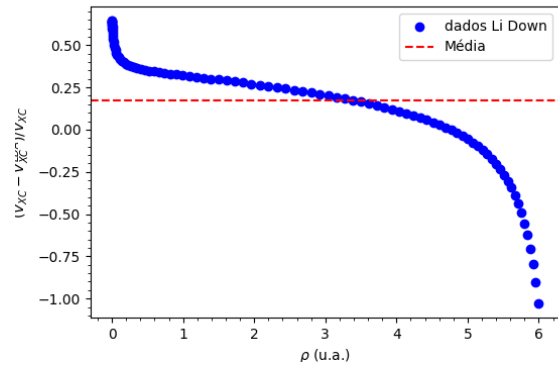


(b) Diferença com razão $(v_{xc} - v_{xc}^{LDA})/v_{xc}$ para o átomo de Li com spin "up" em função da densidade ρ .

Figura 2: Gráficos gerados com os dados do átomo de Li com spin "up" (ALMBLADH; PEDROZA, 1984).



(a) Razão v_{xc}/v_{xc}^{LDA} para o átomo de Li com spin "down" em função da densidade ρ .



(b) Diferença com razão $(v_{xc} - v_{xc}^{LDA})/v_{xc}$ para o átomo de Li com spin "down" em função da densidade ρ .

Figura 3: Gráficos gerados com os dados do átomo de Li com spin "down" (ALMBLADH; PEDROZA, 1984).

De forma semelhante ao caso do Be, os gráficos mostram que a relação entre os potenciais exatos e LDA também não são constantes. Por outro lado, aqui também vemos que essa relação não se afasta muito de um valor médio, indicando novamente que a aproximação feita por (CAFIERO; GONZALEZ, 2005; LIMA et al., 2007) foi razoável. Por outro lado, novamente vemos que a semelhança entre os dois gráficos reforça a hipótese de considerar essa relação entre os potenciais como constante.

Em ambos os casos, Be e Li, notamos que o desvio de um valor médio se dá principalmente para valores muito baixos e para valores muito altos da densidade eletrônica e de spin. Uma das razões para isso pode ser a qualidade dos dados para essas regiões. No entanto, a essa essência desse afastamento de uma razão constante vem do fato de a LDA considerar o sistema de elétrons como homogêneo, enquanto nesses extremos tal hipótese ser menos realista, como também ocorre nas regiões de mudança de camadas, como pode ser visto na (ALMBLADH; PEDROZA, 1984).

Relatamos na Tabela I as densidades mínima e máxima que foram utilizadas na construção dos gráficos e no cálculo das médias, utilizando os valores calculados das relações (20) e (21) e utilizando os dados fornecidos pelo orientador. As médias calculadas a partir da equação (20) foram representadas na tabela como Média 1, enquanto as médias calculadas utilizando a equação (21) foram chamadas de Média 2.

	ρ_{min} (u.a.)	ρ_{max} (u.a.)	Média 1	Média 2
Be	0.01091	29.89970	1.27107	0.20057
Li "down"	0.00012	5.99250	1.43760	0.17413
Li "up"	0.00012	5.96672	1.18902	0.11145

Tabela 1: Dados utilizados na construção dos gráficos apresentados nas Figuras 1, 2 e 3. As quantidades ρ_{min} e ρ_{max} são, respectivamente, as densidades mínima e máxima. As quantidades referidas como Média 1 e Média 2 são, respectivamente, as médias calculadas com os valores calculados das relações (20) e (21).

V. CONCLUSÃO

Usando a Teoria do Funcional da Densidade, em especial a Aproximação Local (LDA), foi possível realizar uma análise comparativa entre os potenciais exatos de determinados sistemas finitos e os correspondentes obtidos por meio da LDA. Nossos resultados para os átomos de Be e do Li, mostram que a relação entre o Potencial de Troca Exato e obtido pela LDA não é uma relação constante, independente da densidade. No entanto, os resultados mostraram que assumir essa relação como uma constante, para cada um dos átomos, pode ser uma boa aproximação. Para reforçar esses argumentos, é necessário fazer uma análise similar para os outros sistemas finitos disponíveis (ALMBLADH; PEDROZA, 1984). Em seguida, confirmada, pelo menos nesses casos disponíveis, pode-se usar, para cada átomo, a relação obtida modificando o Potencial de Troca e Correlação num cálculo LDA e, então, verificar se ao final o resultado obtido aproxima-se do resultado exato para o correspondente átomo. A continuidade do presente trabalho ocorre nesse caminho.

REFERÊNCIAS

- ALMBLADH, C. O.; PEDROZA, A. C. Density-functional exchange-correlation potentials and orbital eigenvalues for light atoms. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 29, p. 2322–2330, May 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.29.2322>>. 42, 49, 50, 51, 52
- BARTH, U. V.; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 5, n. 13, p. 1629, 1972. 50
- CAFIERO, M.; GONZALEZ, C. Approximate self-consistent potentials for density-functional-theory exchange-correlation functionals. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 71, p. 042505, Apr 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.71.042505>>. 48, 50, 51

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. 48

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. 42, 44

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. 42

KRIEGER, J. B.; LI, Y.; IAFRATE, G. J. Construction and application of an accurate local spin-polarized kohn-sham potential with integer discontinuity: Exchange-only theory. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 45, p. 101–126, Jan 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.45.101>>. 48

KRIEGER, J. B.; LI, Y.; IAFRATE, G. J. Systematic approximations to the optimized effective potential: Application to orbital-density-functional theory. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 46, p. 5453–5458, Nov 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.46.5453>>. 48

LI, Y.; KRIEGER, J. B.; IAFRATE, G. J. Self-consistent calculations of atomic properties using self-interaction-free exchange-only kohn-sham potentials. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 47, p. 165–181, Jan 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.47.165>>. 48

LIMA, M. P. et al. Simple implementation of complex functionals: Scaled self-consistency. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 126, n. 14, 2007. 48, 50, 51

PARR, R. G.; YANG, W. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 46, n. 1, p. 701–728, 1995. 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48

PEDROZA, A. C. Teoria do funcional da densidade; uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. *Physicae Organum vol. 2, n.1*, 2016. 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 48

PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 6, 2005. 48

SUN, J.; RUZSINSZKY, A.; PERDEW, J. P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 115, p. 036402, Jul 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.036402>>. 48

ZIESCHE, P.; KURTH, S.; PERDEW, J. P. Density functionals from lda to gga. *Computational Materials Science*, v. 11, n. 2, p. 122–127, 1998. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025697002061>>. 48