

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

Daniel Vieira¹, Mateus Bazan Peters Querne²

¹ Orientador, Departamento de Física, CCT/UDESC – daniel.vieira@udesc.br.

² Acadêmico do Curso de Licenciatura em Física do CCT/UDESC – bolsista PROBIC/UDESC

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade. Temperatura. Formulação Kohn-Sham.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem se tornado uma das principais ferramentas para o tratamento da estrutura eletrônica da matéria, incluindo aplicações na física, química e biologia. Formalmente exata a partir dos teoremas originais, a implementação prática da DFT depende da construção de boas aproximações para os chamados funcionais de troca e correlação (XC), responsáveis por incorporar os efeitos de interação em sistemas de muitos elétrons, incluindo a influência dos aspectos quânticos. Aliado a isso, é comum a utilização da equação proposta por Kohn e Sham, que nada mais é do que uma equação de Schrödinger de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo que incorpora todos os efeitos de interação. Desde a sua formulação, há pouco mais de 50 anos, a DFT tem sido principalmente utilizada considerando temperaturas $T = 0$ K. Quando, em vez disso, é aplicada a situações com $T > 0$ K, é comum a utilização dos mesmos funcionais de troca e correlação do caso em que $T = 0$ K, de modo que o desenvolvimento de funcionais XC que incluam explicitamente efeitos de temperatura permanece como uma área até então pouco explorada. Diante desse contexto, neste trabalho pretendemos investigar como funcionais de troca e correlação são afetados pela temperatura, além de propor um formalismo alternativo, via equação de Kohn-Sham, de incluir efeitos térmicos. A metodologia empregada segue um padrão essencialmente numérico-computacional. Especificamente, como laboratórios teóricos, consideramos a aplicação do formalismo da “Thermal DFT” (DFT com a inclusão de efeitos de temperatura) a sistemas quânticos unidimensionais. A principal motivação reside na simplificação do tratamento computacional, mantendo, ainda assim, a possibilidade de gerar conclusões e tendências a serem investigadas ou confirmadas em uma abordagem futura tridimensional. Como primeira etapa de investigação, consideramos o cálculo de densidades eletrônicas em sistemas unidimensionais contendo um elétron. Para um potencial externo do tipo poço, apresentamos na figura 1 as densidades como função da posição e para diferentes temperaturas. É possível observar o “espalhamento” do perfil de densidade na medida em que a temperatura é incrementada, aumentando a probabilidade de encontrar o elétron nas bordas do poço. Na figura 2, expomos os resultados de um procedimento alternativo de se implementar a Thermal DFT: assim como no formalismo a $T = 0$ K o potencial efetivo da equação de Kohn-Sham incorpora os efeitos de interação, propomos aqui a adição de um potencial que também incorpore os efeitos de temperatura. Ou seja, utilizamos um formalismo de $T = 0$ K para reproduzir propriedades de sistemas a temperaturas $T > 0$ K. Especificamente, na figura 2, apresentamos os potenciais efetivos que reproduzem as densidades da figura 1. Perceba que para T tendendo a 0 K temos um potencial se aproximando ao de um poço puro, sendo deformado na medida em que a temperatura é incrementada, e, assim, levando a uma maior probabilidade de ocupação eletrônica nas bordas do sistema. Fica, portanto, demonstrada a possibilidade de encontrar um potencial que incorpore

os efeitos de temperatura. Como sequência, planejamos estender a investigação a sistemas de muitos elétrons, assim como, a outros potenciais externos, como os do tipo Coulombiano. Sem dúvida, o sucesso da abordagem aqui apresentada pode proporcionar um grande avanço metodológico ao formalismo da Thermal DFT.

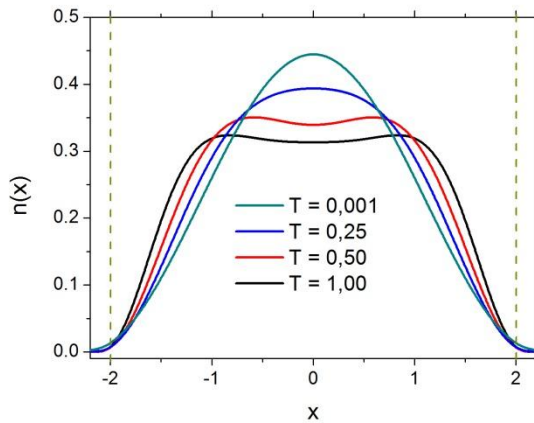


Fig. 1 Densidades eletrônicas para um elétron em um poço de potencial de grande profundidade (representado pelas linhas tracejadas verticais) e quatro diferentes temperaturas (expressas em unidades de energia, que, por sua vez, é especificada em unidades atômicas).

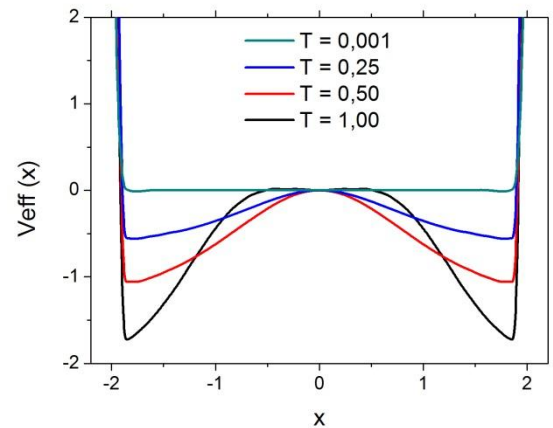


Fig. 2 Mantendo o formalismo da DFT a $T = 0$ K, potenciais efetivos que reproduzem as densidades da figura 1.