

# TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE <sup>(13)</sup> DEPENDENTE DO TEMPO (TDDFT)

• O TRATAMENTO CONVENCIONAL DO PROCESSO DE INTERAÇÃO COM RADIAÇÃO PODE SER TRATADO POR MEIO DA SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

DE SISTEMAS MOLECULARES POR MEIO DA SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO:

$$\hat{H}(q,t) \Psi(q,t) = i \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t}$$

$q \Rightarrow$  COORDENADAS DAS PARTÍCULAS  
 $t \Rightarrow$  TEMPO

(1)

ONDE

$$\hat{H}(q,t) = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}(t)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

• O POTENCIAL EXTERNO NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SERIA DADO POR:

$$\hat{V}_{ext}(t) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i, t)$$

ONDE

$$v_{ext}(\vec{r}_i, t) = E f(t) \sin(\omega t) \vec{r}_i \cdot \alpha - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

$\alpha, \omega$  E  $E \Rightarrow$  POLARIZAÇÃO, FREQUÊNCIA E AMPLITUDE DA RADIAÇÃO

$f(t) \Rightarrow$  ENVELOPE REPRESENTANDO A EVOLUÇÃO TEMPORAL DA RADIAÇÃO

A SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO (1) É MUITO COMPLICADA. ENTRETANTO, PODEMOS ABORDAR O PROBLEMA ATRAVÉS DO FORMALISMO (1) DA TD-DFT.



## 2. DFT DEPENDENTE DO TEMPO (TDDFT)

• APLICAÇÃO: ESTUDO DE ESTADOS EXCITADOS

• É POSSÍVEL PROVAR QUE O

POTENCIAL EXTERNO DEPENDENTE DO TEMPO,  $v_{ext}(\vec{r}, t)$ , É UM FUNCIONAL DA DENSIDADE ELETRÔNICA DEPENDENTE DO TEMPO,  $\rho(\vec{r}, t)$ . DESTA FORMA  $\rho(\vec{r}, t)$  DETERMINA AS PROPRIEDADES DO SISTEMA AO LONGO DO TEMPO.

TEOREMA RUNGE-GROSS:  $\rho(\vec{r}, t) \rightarrow v_{ext}(\vec{r}, t)$

$$v_{ext}(\vec{r}, t) = v_{ext}[\rho(\vec{r}, t)]$$

• NESTE CASO, TAMBÉM É POSSÍVEL EMPREGAR O CONCEITO DO SISTEMA AUXILIAR DE ELÉTRONS NÃO-INTERAGENTES:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

$N \Rightarrow$  Nº DE ELÉTRONS DO SISTEMA

\* SOMA SOBRE SPIN-ORBITAIS OCUPADOS

$$v_s(\vec{r}, t) = v_{ext}(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}, t)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} (\psi_i(\vec{r}, t)) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\vec{r}, t) \right] \psi_i(\vec{r}, t)$$

EQUAÇÃO KS DEPENDENTE DO TEMPO

$v_{xc}$  É UMA ENTIDADE MUITO COMPLICADA QUE, NA TDDFT, DEVERIA DEPENDER DA "HISTÓRIA DO SISTEMA" (FUNCIONAIS COM MEMÓRIA)

NA PRÁTICA UTILIZA-SE A APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA:

$$v_{xc}(\vec{r}, t) \approx \frac{SE_{xc}[\rho(\vec{r}, t)]}{S\rho(\vec{r}, t)}$$

ENTÃO  $v_{xc}$  1 NESTE CASO, DEPENDE DA DENSIDADE NO TEMPO + SOMENTE 2

# TEORIA DA RESPOSTA LINEAR

- CORRESPONDE A UMA SIMPLIFICAÇÃO DA TDDFT
- SUPONHA HAVER UMA PERTURBAÇÃO PEQUENA, REPRESENTADA POR UM POTENCIAL DEPENDENTE DO TEMPO COMO AQUELE ASSOCIADO A UM CAMPO ELÉTRICO OSCILANTE (RADIÇÃO ELETROMAGNÉTICA). ESTE CAMPO É "LIGADO" EM UM TEMPO  $t_0$

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = V_{\text{ext},0}(\vec{r}) + \delta V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}} &= V_{\text{ext},0} & t \leq t_0 \\ V_{\text{ext}} &= V_{\text{ext},0} + \delta V_{\text{ext}} & t > t_0 \end{aligned}$$

- ONDE, NORMALMENTE:

$$V_{\text{ext},0}(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|}$$

- SUPONHA AINDA QUE O SISTEMA ESTÁ INICIALMENTE NO SEU ESTADO FUNDAMENTAL:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r})$$

$$t \leq t_0$$

- A DENSIDADE ELETRÔNICA PODE SER EXPANDIDA COMO SÉRIE DE TAYLOR:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_1(\vec{r}, t) + \rho_2(\vec{r}, t) + \dots$$

DESCREVE A RESPOSTA DE  $\rho$  A PERTURBAÇÃO  $\delta V_{\text{ext}}$

- NA TEORIA DA RESPOSTA LINEAR:

$$\rho(\vec{r}, t) \approx \rho_0(\vec{r}) + \rho_1(\vec{r}, t)$$

• NESTE CASO:

$$P_1(\vec{r}^0, t) = \int_0^\infty \int X(\vec{r}^0, t, \vec{r}^1, t') S_{\text{ext}}(\vec{r}^1, t') d\vec{r}^1 dt'$$

ONDE

$$X(\vec{r}^0, t, \vec{r}^1, t') = \frac{\delta p(\vec{r}^0, t)}{S_{\text{ext}}(\vec{r}^1, t') h_{\text{ext},0}}$$

FUNÇÃO DE RESPOSTA INTERAGENTE

ASSIM, OS PÓLOS DESTA FUNÇÃO FORNECEM AS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICA. TAMBÉM É POSSÍVEL OBTER AS FORÇAS DE OSCILADOR (INTENSIDADES)

PÓLOS SÃO SINGULARIDADES

- O ESTADO FUNDAMENTAL PODE SER TRATADO VIA DFT, RESOLVENDO AS EQS. KS:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}_1) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{\text{xc}}(\vec{r}_1) \right) \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1)$$

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$$

- NESTE CASO:

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int_0^\infty \int \chi_{\text{KS}}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') s v_{\text{KS}}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt'$$

$$\chi_{\text{KS}}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = \frac{s p(\vec{r}, t)}{s v_{\text{KS}}(\vec{r}', t')} \Big|_{v_{\text{KS},0}}$$

→ VEJA ANEXO I

- SUBSTITUINDO OS ORBITAIS KS:

$$\chi_{\text{KS}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k=1}^{\infty} (f_k - f_j) \frac{\psi_j(\vec{r}) \psi_k^*(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}')}{\omega - \omega_{jk} + i\eta} s_{\sigma_k \sigma_j}$$

ONDE  $f_j$  E  $f_k$  SÃO OS NÚMEROS DE OCUPAÇÃO KS (1 PARA OCUPADO E 0 PARA VAZIO) E

$$\omega_{jk} = \epsilon_j - \epsilon_k$$

$\sigma_k$  E  $\sigma_j$   
SÃO AS  
ORIENTAÇÕES  
DE SPIN DE  
 $\psi_k$  E  $\psi_j$  (5)

• ENTAO:

$$\chi(\vec{r}^2, \vec{r}^1, t) = \chi_{KS}(\vec{r}^2, \vec{r}^1, t) + \iiint \chi_{KS}(\vec{r}^2, \vec{r}^1, t_1) \left[ \frac{\delta(t_1 - t_2) + f_{XC}(\vec{r}^1, t_1, \vec{r}^2, t_2)}{|\vec{r}^1 - \vec{r}^2|} \right] \chi(\vec{r}^2, t_2, \vec{r}^1, t) dt_1 dt_2 d\vec{r}^1 d\vec{r}^2$$

(1)

ONDE

$$f_{XC}(\vec{r}^1, t_1, \vec{r}^2, t_2) = \frac{\delta v_{XC}(\vec{r}^1, t_1)}{Sp(\vec{r}^2, t_2)} |_{\rho_0}$$

ASSIM, AS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO ( $\omega$ ) CORRESPONDEM AOS POLOS DA EQ. (1) APÓS TRANSFORMAÇÃO PARA REGIME DE FREQUÊNCIAS

FORMULAÇÃO MATRICIAL:

$$R F_I = \Omega_I^2 F_I$$

$\Omega_I \Rightarrow$  FREQUÊNCIAS

$F_I \Rightarrow$  FORÇAS DE OSCILADOR

ONDE:

$$R_{qq'} = \omega_q^2 \delta_{qq'} + 4V \omega_q \omega_{q'} \iint \Phi_q(\vec{r}^2) f_{HXC}(\vec{r}^2, \vec{r}^1, \Omega_I) \Phi_{q'}(\vec{r}^1) d\vec{r}^2 d\vec{r}^1$$

$$\omega_q = \epsilon_a - \epsilon_i$$

$$\Phi_q(\vec{r}^2) = \Psi_i^*(\vec{r}^2) \Psi_a(\vec{r}^2)$$

$$f_{HXC}(\vec{r}^2, \vec{r}^1, \omega) = \frac{1}{|\vec{r}^2 - \vec{r}^1|} + f_{XC}(\vec{r}^2, \vec{r}^1, \omega)$$

(6)

FINALMENTE, A EQUAÇÃO 1 PODE SER TRANSFORMADA PARA UMA FORMA MATRICIAL:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

ONDE

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + 2 \iint \Phi_q^*(\vec{r}) f_{HXC}(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{q'}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

$$B_{ia,jb} = 2 \iint \Phi_q^*(\vec{r}') f_{HXC}(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{-q}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}'$$

ONDE

$$\Phi_q(\vec{r}) = \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r})$$

$$f_{HXC}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + f_{XC}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$$



## FUNCAIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO:

- 1) ALDA (ADIABATIC LOCAL DENSITY APPROXIMATION):  
PRECISA QUANDO A DENSIDADE VARIA  
LENTAMENTE NO ESPAÇO E NO TEMPO.
- 2) AGGA
- 3) AMGGA
- 4) A-HÍBRIDOS  
⋮
- 5) FUNCIONAIS COM "MEMÓRIA TEMPORAL"  
(DOBSON et al., 1997)

## FONTES DE ERRO NA TDDFT:

- 1) ERROS NO CÁLCULO KS DO  
ESTADO FUNDAMENTAL (AUTOVALORES DOS  
ORBITAIS KS E GEOMETRIA);
- 2) ERROS DEVIDO AO CARÁTER  
LOCAL ESPACIAL DO FUNCIONAL  
ESCOLHIDO PARA A TDDFT;
- 3) ERROS DEVIDO AO USO DE  
FUNCIONAIS SEM "MEMÓRIA TEMPORAL".

DESEMPENHO DA TDDFT:

1) ENERGIAS DE EXCITAÇÃO ATÔMICAS ( $3-d^1p$ ), EM eV:

ÁTOMO	$\Omega_{LDA/ALDA}$	$\Omega_{EXX/P66}^*$	$\Omega_{exp}$
Be	5,44 (0,16)	5,33 (0,05)	5,28
Mg	4,79 (0,44)	4,46 (0,11)	4,35
Ca	3,59 (0,65)	3,18 (0,24)	2,94
Zn	6,50 (0,70)	5,74 (-0,06)	5,80
Sr	3,29 (0,60)	2,86 (0,17)	2,69
Cd	5,82 (0,40)	5,12 (-0,30)	5,42

NOTAÇÃO: LDA/ALDA { -ESTADO FUNDAMENTAL: LDA  
 \* MELHOR DESCRIÇÃO DO COMPORTAMENTO ASSINTÓTICO DE  $T_{xc}$  { -TDDFT: ALDA

RECENTE MGMTG TDDFT TEM  
 SIDO USADA PARA OBTOR  
 TAMBÉM OUTRAS PROPRIEDADES  
 DO ESTADO EXCITADO (GEOMETRIAS,  
 FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS, MOMENTOS  
 DE DIPLO, ETC)

