UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MARIANA MIEKO ODASHIMA

Análise e aplicação do limite de Lieb-Oxford na teoria do funcional da densidade

> São Carlos 2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

MARIANA MIEKO ODASHIMA

Análise e aplicação do limite de Lieb-Oxford na teoria do funcional da densidade

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Klaus Capelle

São Carlos 2010 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Odashima, Mariana Mieko

Análise e aplicação do limite de Lieb-Oxford na teoria do funcional da densidade. / Mariana Mieko Odashima; orientador Klaus Werner Capelle – São Carlos, 2010. 184 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-graduação em Física - Área de concentração: Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Energia de troca e correlação. 3. Construção de funcionais da densidade. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Mariana Mieko Odashima

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Básica.

Aprovado(a) em: 08.06.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Antonio Carlos Pedroza

Instituição: UnB

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Mauricio Domingues Coutinho Neto

Instituição: UFABC

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Albérico Borges Ferreira da Sil Instituição: IQSC/USP Assinatura

Prof(a). Dr(a). Marilia Junqueira Caldas Instituição: IF/USP Assinatura

Prof(a). Dr(a). Klaus Werner Capelle Instituição: UFABC Assinatura

Agradecimentos

Muitas pessoas colaboraram na realização deste doutorado, algumas de forma técnica, outras de maneira pessoal. Nenhuma lista de agradecimentos é completa, de certo não constam nomes de tantos outros amigos aos quais também sou grata... Aos que seguem abaixo, deixo um singelo agradecimento por extenso. A todos, deixo um forte abraço.

Aos meus pais *Elza* e *Newton*, e à minha família, pela imensa compreensão e incentivo.

Ao meu orientador Prof. *Klaus Capelle*, pela oportunidade de realizar este trabalho, e pela excelente orientação, sempre presente e atento à minha formação.

À Fundação do Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e aos nossos contribuintes, que possibilitaram esta pesquisa.

Aos meus amigos, pelo companheirismo, pelas discussões bem-humoradas, atos de incentivo e enorme paciência. Cada passo e cada conquista minha são muito devido a eles. Aos queridos Gerson Ferreira Jr., Mônica Caracanhas, Guilherme Prata, Carlos Brasil, Grace Cardoso, Angelo Faceto e Fabiano Souza, que compartilharam esta jornada, sempre ouvindo minhas experiências, idéias e angústias. Também agradeço o apoio e carinho dos amigos Karlúcio Castello-Branco, Marco Hachiya, Gustavo Vilaça, Poliana Penteado, Cris Ligo, Marcos Felipe Sampaio, Jonathas Siqueira, Bruno Fonseca, André Barbieri, Caio Assunção, Ruben Estrada, Paulino Villas-Bôas, Carlos Eduardo Mota, Jeremihas Caruso, Ismael Infante, Lilian Fontes, Lucimara Scaduto, Rita Papa, Rita dos Anjos, Gabriela Seco, Adriana Ibaldo, Regina Estevam, Luis Borrero, Daniel Vieira, Ednilsom Orestes, Daniel Luiz Silva, Kilvia Mayre, Stela Müller, Jorge Seman, Rodrigo Shiozaki, Arthur Ferreira, Maria Rejane Moreira, Guilherme Fávaro, Filipe Sammarco, Renato Pimentel, Jorge Kondo, Gabriel Luchini, Paulo Moriya e Rodrigo Veiga.

Aos ex-colegas Henrique Freire, Vivaldo Campo, Flávia Rosselli e Ednilsom Orestes, que colaboraram muito na minha formação no grupo.

Aos professores do grupo de física teórica: Valter Líbero, José Carlos Egues e Luiz Nunes, que a cada aula e seminário contribuíram para meu crescimento como doutoranda. Ao meu colaborador Prof. Sam Trickey, que me recebeu como visitante na Universidade da Flórida, pela experiência formidável, e aos queridos colegas do Quantum Theory Project (QTP).

À nossa secretária Maria Cristina Vieira Ligo, por sua competência e dedicação.

Ao Serviço de Pós-Graduação do IFSC e o Serviço de Biblioteca e Informação Prof. Berhard Gross.

À comunidade *OpenSource*, que fornece suporte gratuito para o uso de ferramentas como Gnuplot, Bash, LATEX e ao Linux, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

À Universidade de São Paulo, escola que vive no meu coração, e ao Instituto de Física de São Carlos, pelos serviços prestados e seu exemplo de excelência em suas atividades.

Muito obrigada!

Este trabalho foi financiado pela FAPESP.

Ando à procura de espaço para o desenho da vida. Em números me embaraço e perco sempre a medida.

Cecília Meireles

Resumo

ODASHIMA, M. M. Análise e aplicação do limite de Lieb-Oxford na teoria do funcional da densidade. 2010. 184p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Simulações de propriedades de estrutura eletrônica possuem fundamental importância para a física do estado sólido e química quântica. A teoria do funcional da densidade (DFT) é atualmente o método de estrutura eletrônica mais empregado, desde escalas atômicas e nanoscópicas até aglomerados biomoleculares. A acurácia da DFT depende essencialmente de aproximações para os efeitos de troca e correlação, para as quais existem vínculos a serem satisfeitos como forma de controlar sua construção. Esse é um tópico de grande importância, pois a construção de melhores funcionais é necessária para uma descrição cada vez mais precisa dos efeitos de muitos corpos na DFT. No presente trabalho, investigamos o comportamento da energia de troca e correlação e o desenvolvimento de funcionais aproximados sob a ótica de um vínculo universal de sistemas de interação Coulombiana, o limite inferior de Lieb-Oxford. Primeiramente apresentamos evidências de que em diversas classes de sistemas a energia de troca e correlação é distante do limite de Lieb-Oxford. A redução do limite foi implementada nos funcionais Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), porém a forma com que o vínculo é implementado apenas aumentou a energia de troca. Propusemos em seguida que o limite de Lieb-Oxford não fosse utilizado apenas para determinar o valor de um parâmetro, como em PBE, mas que fosse ponto-de-partida de uma nova forma família de funcionais, do tipo hiper-GGA. Exploramos uma construção não-empírica, com implementação pós-autoconsistente. A particular forma proposta se beneficiou da redução do limite Lieb-Oxford, obtendo resultados satisfatórios para as energias de correlação.

Palavras-chave: teoria do funcional da densidade, energia de troca e correlação, construção de funcionais da densidade.

Abstract

ODASHIMA, M. M. Analysis and application of the Lieb-Oxford bound in density-functional theory. 2010. 184p. Thesis (Doctorate) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Electronic-structure calculations play a fundamental role in solid-state physics and quantum chemistry. Density-functional theory (DFT) is today the most-widely used electronicstructure method, from atomic and nanoscopic scales to biomolecular aggregates. The accuracy of DFT depends essentially on approximations to the exchange and correlation energy, which are controlled by exact constraints. This is a very important issue, since the improvement of functionals is the key to a better description of many-body effects. In the present work, we investigate the exchange-correlation energy and approximate functionals from the viewpoint of an universal constraint on interacting Coulomb systems: the Lieb-Oxford lower bound. Initially we present evidence that for several classes of systems (atoms, ions, molecules and solids), the actual exchange-correlation energies are far from the Lieb-Oxford lower bound. A tighter form of this bound was conjectured; implemented in the Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) functionals, and tested for atoms, molecules and solids. Finally, we propose to use the Lieb-Oxford bound not just to fix the value of a parameter as in PBE, but as a starting point for a new family of hyper-GGA functionals. For these, we explored a non-empirical construction, investigating its performance for atoms and small molecules post-selfconsistently. The particular HGGA proposed benefited from the tightening of the Lieb-Oxford bound and exhibited satisfactory correlation energies.

Keywords: density-functional theory, exchange-correlation energy, density-functional development

Lista de Abreviaturas

AM05	GGA de Armiento e Mattsson (2005)
B88	GGA de troca de Becke (1988)
BLYP	GGA composta pela troca B88 e correlação LYP
B3LYP	Funcional híbrido de Becke (1993)
CASSCF	Método de Campo Autoconsistente com Espaço Ativo Completo
CH	Limite inferior otimizado por Chan e Handy (1999)
CI	Método de Interação de Configurações
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DMC	Monte Carlo Quântico de Difusão
EL	Líquido de elétrons
EXX	Troca exata (<i>Exact Exchange</i>)
GEA	Aproximação da expansão de gradientes
GGA	Aproximação generalizada de gradientes
HGGA	Hiper-GGA
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Abordagem de Kohn e Sham (1964)
LDA	Aproximação local da densidade
LO	Limite inferior de Lieb e Oxford (1981)
LYP	GGA de correlação de Lee, Yang e Parr (1988)
MGGA	Meta-GGA
OEP	Potencial Efetivo Otimizado
PBE	GGA de Perdew, Burke e Erzenhof (1996)
PBEsol	GGA PBE modificada por Perdew <i>et al.</i> para sólidos (2008)
$PBE(\beta,\mu)$	GGA PBE modificada por Pedroza, da Silva e Capelle (2009)
PW91	GGA de Perdew e Wang (1991)
PW92	Parametrização de Perdew e Wang (1992)
revPBE	GGA PBE revisada de Zhang e Yang (1998)
RPBE	GGA PBE revisada de Hammer, Hansen e Norskøv (1999)
SOGGA	GGA de Zhao e Truhlar (Second-order GGA) (2008)
TPSS	Meta-GGA de Tao-Perdew-Scuseria-Staroverov (2003)
VMC	Monte Carlo Quântico Variacional
VWN	Parametrização de Vosko, Wilk e Nusair (1980)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1	O problema de estrutura eletrônica	21
2.2	Predecessores da teoria do funcional da densidade	24
2.2.1	Método de Hartree e Hartree-Fock	24
2.2.2	Modelo de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac	28
3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	33
3.1	Fundamentos	33
3.1.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	34
3.1.2	Formalismo Kohn-Sham	38
3.2	Construção de Funcionais	42
3.2.1	Aproximação da densidade local	42
3.2.2	Expansão em gradientes da densidade	46
3.2.3	Aproximação generalizada de gradientes	47
3.2.4	Funcionais orbitais	51
4	INVESTIGAÇÃO DO LIMITE LIEB-OXFORD	57
4.1	Introdução	58
4.1.1	Origens na estabilidade da matéria	58
4.1.2	Estrutura do limite Lieb-Oxford	59
4.1.3	Aplicação do limite à energia de troca e correlação	61
4.2	Análise para classes de sistemas	64
4.2.1	Átomos	65
4.2.2	Íons	69
4.2.3	Átomo de Hooke	71
4.2.4	Pequenas moléculas	74
4.2.5	Líquido de elétrons	78
4.3	Síntese dos resultados e discussão	81

5	REDUÇÃO DO LIMITE EM FUNCIONAIS SEMILOCAIS	85
5.1	Introdução	. 86
5.1.1	Funcionais aproximados diante do limite de Lieb-Oxford	. 86
5.2	Desenvolvimento de PBE modificado	. 90
5.2.1	Inserção da dependência com o número de partículas N	. 91
5.2.2	Implementação consistente em tamanho	. 93
5.3	Resultados	. 96
5.3.1	Energias totais de átomos	. 96
5.3.2	Afinidade eletrônica, potencial de ionização e gap fundamental	. 98
5.3.3	Energias de atomização e comprimentos de ligação	. 104
5.3.4	Sistemas van der Waals	. 109
5.4	Funcionais modificados aplicados a sólidos	. 114
5.4.1	Vínculo de Lieb-Oxford na troca e correlação: diminished PBE	. 114
5.4.2	Modificação da família de funcionais PBE(β , μ)	. 119
5.4.3	Constantes de rede de sólidos	. 122
5.5	Considerações finais	. 126
6	CONSTRUÇÃO DE HIPER-GGAS VIA LIMITE DE LIEB-OXFOR	D 129
6.1	Introdução	. 130
6.1.1	Funcionais hiper-GGA	. 130
6.2	Construção da forma funcional	. 134
6.2.1	Estrutura algébrica	. 134
6.2.2	Conexão com híbridos	. 137
6.2.3	Hiper-GGA para correlação	. 138
6.3	Inserção de vínculos	. 139
6.3.1	Líquido de elétrons	. 139
6.3.2	Expansão em gradientes	. 142
6.3.3	Remoção da auto-interação	. 143
6.4	Implementação e resultados	. 145
6.4.1	Energias de correlação atômicas	. 146
6.4.2	Energias de correlação moleculares com o Gaussian 03	. 151
6.4.3	Energias totais e de ligação	. 154
6.5	Considerações finais	. 158
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	161

1 Introdução

Desde o desenvolvimento da teoria de Thomas-Fermi-Dirac (1–3) para o gás de elétrons no início da Mecânica Quântica, funcionais da densidade concretizam um tratamento quântico com base na densidade $n(\mathbf{r})$, diferentemente de métodos que tratam da função de onda de N partículas $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$. Trinta anos depois, Kohn e colaboradores deduziram a base do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (4, 5), provando ser unívoca a relação entre a densidade do estado fundamental e a função de onda Ψ . Imediatamente os funcionais adquiriram um papel mais abrangente e ambicioso, pois a simples densidade de carga seria capaz de descrever toda a física do sistema, e com custo computacional reduzido, visto que a densidade escala mais lentamente com o número de partículas do que a função de onda completa.

Já na demonstração do teorema de Hohenberg e Kohn (4), seguida pelos primeiros cálculos Kohn-Sham (5) com a aproximação da densidade local, a DFT revelou-se uma ferramenta útil e poderosa. A demanda por resultados cada vez mais precisos popularizou o método com tamanha intensidade que os artigos originais da DFT são os mais citados da história dos periódicos do *Physical Review* (6) e da *American Chemical Society* (7). No entanto, a construção de funcionais universais permanece um desafio devido à natural complexidade dos efeitos de muitos corpos. Embora as interações entre elétrons sejam via forças de Coulomb, a movimentação correlacionada dos elétrons é capaz de tantos fenômenos fantásticos (*e.g.*, ligações químicas, interações de dispersão, magnetismo, supercondutividade) que parece impossível reproduzir tudo isso com um único funcional.

Os chamados efeitos indiretos de Coulomb abrangem tanto a denominada *troca*, que decorre do Princípio de Exclusão de Pauli, quanto a denominada *correlação*, que abrange efeitos adicionais da repulsão mútua entre os elétrons, como efeitos dinâmicos, multireferência, de longo alcance, ou seja, que vão além de um determinante de Slater. A repulsão de Pauli

decorre do fato da função de onda de férmions ser antissimétrica sob troca de duas partículas. Em 1931, Paul Ehrenfest escreveu ao próprio Wolfgang Pauli sobre o Princípio de Exclusão (8):

> We take up a piece of metal. Or a stone. A little thought will make us wonder why this quantity of matter does not occupy far less space. Certainly, the molecules are very closely packed. And so are the atoms in the molecule. -All right-But why are the atoms themselves as thick as they are? (...) Answer: Only the Pauli principle: "No two electrons in the same quantumstate."Therefore the atoms so unnecessarily thick: Therefore the stone, the piece of metal, etc. so voluminous.

Os efeitos indiretos de Coulomb são responsáveis também pela estabilidade da matéria comum, seja em forma de átomos, moléculas, *bulk*, ou superfícies. A prova da estabilidade da matéria teve início junto à mecânica quântica, na descrição do átomo de hidrogênio. Para sistemas com mais átomos e elétrons, esse desenvolvimento atravessou o século XX, marcado pela prova notável de Dyson e Lenard (9, 10), e culminou nos trabalhos de Lieb, na década de 70 e 80, que se baseia na teoria de Thomas-Fermi (1, 2). A prova de Lieb emprega desigualdades que implicam em limiares para a energia cinética, conhecido como limite de Lieb-Thirring (11), e para a energia indireta de Coulomb, conhecido como limite inferior de Lieb-Oxford (12, 13). O limite de Lieb-Oxford diz respeito aos efeitos de troca e correlação, justamente o termo que movimenta a DFT Kohn-Sham (5).

Funcionais aproximados de troca e correlação passaram a obedecer explicitamente o limite inferior de Lieb-Oxford na década de 90, com o desenvolvimento de funcionais semilocais sem parâmetros empíricos que reproduzem determinadas propriedades do líquido de elétrons. O limite de Lieb-Oxford, no entanto, é uma propriedade *universal* de sistemas de interação Coulombiana. Sua forma funcional coincidentemente é a mesma do funcional de troca de Dirac (1929), proporcional a $n^{4/3}$ (3). A constante multiplicativa foi obtida inicialmente por Lieb (12), $C_L = 8.52$, e revista por Lieb e Oxford (13), que obtiveram $C_{LO} = 1.68$. Lieb conjectura (12) que o valor otimizado deve ser muito próximo da constante do funcional de Dirac, $A_x = 0.7386$, porém otimizações numéricas recentes (14) alcançaram $C_{CH} = 1.6354$. Visto que funcionais importantes foram construídos considerando-se o valor C_{LO} , a sofisticação deste vínculo certamente afetaria o desempenho desses funcionais.

Neste trabalho investigamos a construção de funcionais da densidade, assim como a própria energia de troca e correlação, sob a perspectiva do limite de Lieb-Oxford. São três os nossos objetivos: 1. Verificar quão distante a constante máxima Lieb-Oxford está da energia de troca e correlação de diferentes classes de sistemas. 2. Investigar como funcionais da densidade que fazem uso da condição de Lieb-Oxford são afetados pela mudança desse vínculo. 3. Construir uma nova classe de funcionais orbitais não-empíricos baseados na desigualdade de Lieb-Oxford. Ao final desse percurso esperamos poder contribuir com o desenvolvimento de funcionais não-empíricos e quiçá propor novos caminhos.

Para compreender o comportamento exato da energia de troca e correlação, utilizamos resultados de outros métodos, como Interação de Configurações e Monte Carlo Quântico. Os efeitos da modificação da condição de Lieb-Oxford na família de funcionais GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) foram examinados através de propriedades estruturais e energéticas de átomos, moléculas e sólidos. Os resultados de energias de correlação Monte Carlo Quântico foram empregados também nos testes do funcional orbital proposto, da classe hiper-GGA. Este funcional foi desenvolvido partindo somente da desigualdade de Lieb-Oxford, e determinados vínculos foram sendo inseridos sucessivamente. Energias de correlação atômicas e moleculares demonstraram que a iniciativa foi bem-sucedida, embora ainda haja dificuldades de implementação inerentes a um funcional orbital. Em muitas destas etapas foi necessário realizar cálculos utilizando pacotes como o gaussian03, e desenvolver implementações no demon2k.

É importante ressaltar que não temos um *particular* sistema de estudo, nem um *único* funcional sob investigação. Serão analisados representantes de classes de funcionais em todos os níveis de localidade, bem como famílias de funcionais. Trataremos de sistemas atômicos e moleculares, assim como de sólidos, e modelos, no caso, o líquido de elétrons e o átomo de Hooke. Este cenário abrangente de certa maneira reflete a universalidade do limite Lieb-

Oxford e também da DFT.

Dentre os métodos de estrutura eletrônica disponíveis, a DFT tem permitido inúmeras investigações de diferentes materiais, com balanço entre custo computacional e precisão. Para ir além, o *desafio* consiste em modelar toda a física eletrônica nos funcionais aproximados em termos da densidade. A cada dificuldade que os funcionais encontram, exige-se uma compreensão cada vez mais profunda dos fenômenos de troca e correlação.

A tese está organizada em sete capítulos, contendo a presente introdução, os fundamentos teóricos, resultados e a conclusão. No capítulo 2 introduzimos o problema de estrutura eletrônica e os precursores da teoria do funcional da densidade, o modelo Thomas-Fermi e o método Hartree-Fock. Como a presente tese trata de diferentes funcionais da densidade de modo um pouco técnico, examinando suas características, vínculos e limitações, dedicaremos um capítulo introdutório à DFT e à construção de funcionais aproximados, detalhando também suas origens. Caso o leitor tenha familiaridade com os métodos, funcionais e nomenclaturas, poderá passar adiante sem grandes prejuízos.

Os resultados obtidos ao longo do doutorado direto foram organizados em três etapas de desenvolvimentos distintos: a investigação empírica da propriedade matemática, o limite de Lieb-Oxford; testes da redução do limite de Lieb-Oxford em uma família de funcionais baseados no funcional GGA PBE; e por fim, o desenvolvimento de funcionais orbitais, da classe hiper-GGA, a partir do limite de Lieb-Oxford global. Em cada capítulo de resultados há uma contextualização inicial que apresenta as motivações dos cálculos e as equações envolvidas, e uma discussão ao final do capítulo, sumarizando os resultados.

2 Fundamentos teóricos

"Viva as Perguntas agora. Talvez então você viva gradualmente, sem perceber, em um dia distante, a Resposta adentro.

Rainer Maria Rilke



2.1 O problema de estrutura eletrônica

Logo nos primeiros anos da Mecânica Quântica, tornou-se evidente que seria impossível obter a solução exata de muitos problemas físicos interessantes, em particular os problemas que envolviam três ou mais partículas. Paul M. Dirac escreveu em 1929 (15):

> The general theory of quantum mechanics is now almost complete (...) The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

A afirmação reflete seu entusiasmo sobre a Mecânica Quântica e adverte sobre o desafio* de aplicá-la a sistemas reais, com muitas partículas interagentes.

^{*} Segundo Marvin Cohen (16), Walter Kohn auxiliou a solucionar o "desafio de Dirac" com o desenvolvimento da teoria do funcional da densidade, que trataremos no próximo capítulo.

Dirac continua:

It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.

De fato, em 1930, poucos anos após o surgimento da equação de Schrödinger, diversos métodos aproximados já haviam sido desenvolvidos, entre eles o método de Hylleraas (17), o tratamento Heitler-London (18) e LCAO (combinação linear de orbitais moleculares) (19), a aproximação WKB (20–23), o método de Hartree (24) e Hartree-Fock (25, 26), e o modelo Thomas-Fermi (1, 2).

De modo geral, podemos entender a matéria habitual – seja em forma de átomos, moléculas ou *bulk* – como uma coleção de átomos interagentes, sujeitos ou não a campos externos. Esse conjunto de átomos pode estar em fase gasosa (moléculas, *clusters*) ou em fase condensada (sólidos, superfícies). O tratamento quântico é o mesmo, todos os sistemas são conjuntos de elétrons e núcleos atômicos interagindo por forças Coulombianas eletrostáticas. Formalmente, o Hamiltoniano não-relativístico de um sistema de N elétrons e P núcleos é composto pelos operadores:

$$\hat{H} = \sum_{i}^{N} -\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_{i}}^{2} + \sum_{i}^{P} -\frac{\hbar^{2}}{2M_{i}} \nabla_{\mathbf{R}_{i}}^{2} + \sum_{i < j}^{N} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} - \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{P} \frac{Z_{j}e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{j}|} + \sum_{i < j}^{P} \frac{Z_{i}Z_{j}e^{2}}{|\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}|}, \quad (2.1)$$

onde m e M denotam a massa do elétron e do núcleo, e a carga fundamental do elétron, Z a carga do núcleo, e $\mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3$ e $\mathbf{R}_i \in \mathbb{R}^3$ correspondem às coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Os dois primeiros termos da Eq. 2.1 são termos cinéticos dos elétrons e dos núcleos, e os demais decorrem da interação Coulombiana elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente[†].

Para extrair propriedades de equilíbrio (parâmetros estruturais, energias de ligação, constantes elásticas, densidade de carga, ...) deve-se resolver a Equação de Schrödinger (ou de

[†] Ao longo da tese consideraremos o sistema de unidades CGS

Dirac[‡]) para os elétrons e núcleos:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) = E\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i)$$
(2.2)

onde $\mathbf{r}_i = {\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N}$ e $\mathbf{R}_i = {\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, ..., \mathbf{R}_P}$.

Na prática não é possível obter a solução quântica completa para esse problema. É possível obter solução analítica em sistemas hidrogenóides (H, H_2^+), e numérica em átomos e moléculas muito pequenas. Notemos que nesse Hamiltoniano já desprezamos efeitos relativísticos e dependentes do tempo. A interação de Coulomb ainda dificulta a resolução da equação de autovalores, por ser um operador de duas partículas.

No entanto, a diferença de massas entre elétrons e núcleos (da ordem de $10^3 - 10^5$) torna as escalas de tempo nucleares muito menores que as dos elétrons. Portanto, em boa aproximação, podemos considerar que os elétrons se movem sob um campo de núcleos fixos, denominada aproximação de Born-Oppenheimer (27). Negligenciando o termo cinético dos núcleos na Eq. 2.1, e mantendo as coordenadas \mathbf{R}_i fixas, obtemos um Hamiltoniano separável em um problema eletrônico e um potencial dos núcleos:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc} \tag{2.3}$$

onde

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i(2.4)$$

$$\hat{H}_{nuc} = \sum_{i
(2.5)$$

A função de onda total $\overline{\Psi}$ consiste portanto no produto de uma função de onda eletrônica $\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i)$, que depende também das posições dos núcleos \mathbf{R}_i , por uma função de

 $[\]ddagger$ No nosso Hamiltoniano, negligenciaremos efeitos relativísticos, que são pequenos para elementos mais leves da tabela periódica (Z < 36). Devido a essa aproximação, o spin do elétron é introduzido de maneira *ad hoc*. Termos dependentes de spin, *e.g.*, spin-órbita ou acoplamento entre spins, podem ser introduzidos através de correções da solução da equação de Schrödinger eletrônica.

onda nuclear $\Phi(\mathbf{R}_i)$:

$$\overline{\Psi}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) = \Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{R}_i) .$$
(2.6)

Para um dado conjunto de coordenadas \mathbf{R}_i , a equação de Schrödinger de autovalores fornece o espectro de energias. Otimizando as coordenadas dos núcleos é possível obter a configuração de menor energia, ou seja, a geometria de equilíbrio.

As metodologias para resolução da equação de Schrödinger estacionária para a função de onda dos elétrons consistem na denominada teoria de estrutura eletrônica. Tradicionalmente, o problema é tratado por métodos que aproximam termos do hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, como a aproximação de elétrons não-interagentes[§] ($\hat{U} = 0$), e métodos que aproximam a função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ de muitos elétrons. Nas seções seguintes apresentaremos alguns dos métodos que são referências para demais abordagens de estrutura eletrônica, tanto na química quanto na física.

2.2 Predecessores da teoria do funcional da densidade

2.2.1 Método de Hartree e Hartree-Fock

No final da década de 20, Douglas Hartree (24) desenvolveu um método onde cada elétron era tratado separadamente, através de uma equação de Schrödinger de um único elé-

[§] Para esse Hamiltoniano, como mencionado anteriormente, já desprezamos efeitos relativísticos, dependentes do tempo, e da dinâmica dos núcleos. A interação de Coulomb ainda dificulta a resolução da equação de autovalores, por ser um operador de duas partículas. Nesse contexto, a aproximação de elétrons independentes é de enorme valia, e se tornou base para a física de estado sólido e para métodos de química quântica.

tron, sendo que cada elétron estaria sob um campo médio contendo os efeitos dos demais. A equação de Schrödinger de partículas não-interagentes ($\hat{U} = 0$) é

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}), \qquad (2.7)$$

onde $\varphi_i(\mathbf{r})$ é uma função de onda monoeletrônica e ϵ_i os multiplicadores de Lagrange que decorrem da normalização da função de onda. O potencial $\hat{V}(\mathbf{r})$ contém o potencial dos núcleos e uma aproximação eletrostática para a interação com os outros elétrons, na forma de um campo médio:

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = -\sum_{j}^{P} \frac{Z_{j} e^{2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}|} + e^{2} \sum_{i}^{N} \int d^{3} r' \frac{|\varphi_{i}(\mathbf{r}')|^{2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$
(2.8)

$$= \hat{V}_{ion}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}). \qquad (2.9)$$

O potencial $\hat{V}(\mathbf{r})$ é diferente para cada elétron, dependendo de todos os outros orbitais, de modo que a solução deve ser obtida auto-consistentemente[¶]. Como os elétrons foram considerados não-interagentes, a função de onda de N elétrons consiste no produto dos orbitais monoeletrônicos:

$$\Psi_H(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\varphi_3(\mathbf{r}_3)...\varphi_N(\mathbf{r}_N). \qquad (2.10)$$

Essa função de onda pode ser empregada para determinar o valor esperado do Hamiltoniano:

$$\langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle = \sum_{i}^{N} \int d^3 r \, \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{ion}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

$$(2.11)$$

Introduzindo um multiplicador de Lagrange para a condição de normalização dos

[¶] Dado um potencial chute, a equação de Schrödinger é resolvida para cada elétron, obtendo autofunções que geram um novo potencial efetivo. Esse ciclo continua comparando-se essas novas autofunções e energias até que houvesse concordância dentro de uma dada tolerância, e foi denominado procedimento autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF).

orbitais monoeletrônicos, e minimizando a energia da Eq. 2.11 com relação a cada função de onda, obtém-se as equações de uma única partícula (Eq. 2.7). O procedimento é realizado autoconsistentemente e fornece funções de onda segundo o ansatz da Eq. 2.10 e respectivas energias. Este é denominado o método de Hartree, que introduziu o conceito de cálculo autoconsistente e é um dos primeiros métodos que descreve a função de onda de muitos elétrons em termos de orbitais monoeletrônicos não-interagentes ("one-electron methods"). O último termo da Eq. 2.11 é conhecido como energia de Hartree e, como vimos, é uma aproximação eletrostática de campo médio, que pode ser reescrita em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$:

$$U_H = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \, \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \,. \tag{2.12}$$

Embora o preenchimento dos níveis no método de Hartree considerasse o princípio de exclusão de Pauli, John Slater (26) e Vladimir Fock (25) observaram que a função de onda de Hartree não obedecia ao princípio de antissimetria da função de onda:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_i, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_i, ..., \mathbf{x}_N), \qquad (2.13)$$

onde $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ condensa os graus de liberdade espaciais e de *spin*. Posteriormente (28), mostrou-se que um determinante de orbitais de uma única partícula (denominado determinante de Slater) providencia corretamente a antissimetria:

I

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$
(2.14)

onde $\phi_i(\mathbf{x}_i)$ são funções de onda de um elétron dependentes de *spin* (spinores), formados pelo produto de uma função de onda espacial $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}_j)$ e pela componente de spin $\chi(\sigma)$, onde $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow . Os orbitais de *spin* nesse caso são ortonormais ($\langle \chi(\sigma_i) | \chi(\sigma_j) \rangle = \delta_{ij}$).

Para um hamiltoniano independente de *spin*, ou diagonal na base de *spins*, o valor esperado de \hat{H} com o *ansatz* da Eq. 2.14 é

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i} \sum_{\sigma} \int d^{3}r \, \varphi_{i\sigma}^{*}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla^{2} + \hat{V}_{ion}(\mathbf{r}) \right) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + \qquad (2.15)$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\sigma_{i},\sigma_{j}}\int d^{3}r \int d^{3}r' \frac{\varphi_{i\sigma}^{*}(\mathbf{r})\varphi_{j\sigma}^{*}(\mathbf{r}')\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}')\varphi_{j\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{e^{2}}{2}\sum_{i,j}\sum_{\sigma}\int d^{3}r \int d^{3}r' \frac{\varphi_{i\sigma}^{*}(\mathbf{r})\varphi_{j\sigma}^{*}(\mathbf{r}')\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}')\varphi_{j\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$
 (2.16)

Na equação acima, os termos da primeira linha contém valores esperados de operadores de uma única partícula. Na segunda e terceira linha, a interação de Coulomb aparece no termo eletrostático de Hartree, denominado termo *direto*, e o termo que surge devido à antisimetrização, denominado termo de Fock, ou de *troca*. Esta última contribuição é o grande diferencial do método de Hartree-Fock, que se tornou um método central para os cálculos quânticos de átomos, moléculas e sólidos ao longo do século XX, e ponto-de-partida para a maioria dos métodos *ab initio* de química quântica. Equivalentemente ao método de Hartree, a minimização de $\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle$ com relação aos orbitais, sob a condição de ortonormalização, fornece as equações de Hartree-Fock de uma única partícula, que são resolvidas autoconsistentemente.

Como vimos, o método Hartree-Fock aproxima a função de onda completa por um determinante de Slater, porém este é exato apenas em sistemas sem interação e com simetria fermiônica. Na presença de interações entre os elétrons, a repulsão entre elétrons é mais correlacionada do que a aproximação de campo médio, que despreza, por exemplo, repulsão entre elétrons de *spins* antiparalelos. Além do termo de *troca*, ainda faltam as contribuições do movimento correlacionado dos elétrons, denominados efeitos de *correlação*. Na literatura de *química quântica (quantum chemistry*, QC) a correlação é definida pela diferença entre a energia do estado fundamental *exata* e a energia Hartree-Fock:

$$E_c^{QC} = E_0 - E_0^{HF}. (2.17)$$

Devido ao procedimento variacional do método Hartree-Fock, a energia E_c é sempre negativa, ou seja $E_0 < E_0^{HF}$. Há diversas alternativas de se tentar adicionar ordens superiores além do determinante de Slater: combinações lineares de determinantes de Slater, onde seus coeficientes são determinados variacionalmente; utilizando operadores de excitação, ou através de procedimentos perturbativos.

Em seguida apresentaremos uma outra aproximação, desenvolvida também no final da década de 20, baseada na densidade de cargas de um gás de elétrons.

2.2.2 Modelo de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac

Em 1927, de forma independente, Llewellyn Thomas e Enrico Fermi (1, 2) propuseram um método baseado em considerações semiclássicas e estatísticas para determinar o estado fundamental de átomos de muitos elétrons. Os N elétrons são tratados como um gás de Fermi no estado fundamental, confinados espacialmente por um potencial efetivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ que tende a zero no infinito. O objetivo principal do modelo é providenciar uma forma de calcular o potencial efetivo e a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. A energia total pode ser escrita como a soma

$$E = E_F + V_{ef}(\mathbf{r}), \qquad (2.18)$$

onde E_F corresponde à energia do gás de Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}$$
(2.19)

e o potencial efetivo é dado pela soma do potencial externo nuclear e do potencial de Hartree (Eq. 2.8):

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \,. \tag{2.20}$$

A partir da Eq. 2.18 e da Eq. 2.19, obtemos

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(E - V_{ef}(\mathbf{r})\right)^{3/2} , \qquad (2.21)$$

para $E \ge V_{ef}$ e n = 0 para $E \le V_{ef}$. A relação entre o potencial eletrostático $\varphi(\mathbf{r})$ e a energia potencial $V_{ef}(\mathbf{r})$ é dada por

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{e} V_{ef}(\mathbf{r}) \,. \tag{2.22}$$

Utilizando a equação de Poisson para o potencial e densidades,

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi e \, n(\mathbf{r}) \,, \tag{2.23}$$

é possível obter uma solução autoconsistente através da iteração entre a Eq. 2.21 e a Eq. 2.23. Em átomos, a simetria esférica permite obter uma forma radial para o potencial elétrico, resultando em uma equação diferencial apenas, com condições de contorno bem determinadas.

A teoria de Thomas-Fermi foi razoavelmente útil para descrever tendências qualitativas, como energias totais de átomos, porém não é adequada a outros problemas envolvendo elétrons de valência. A teoria de Thomas-Fermi não prevê ligações químicas e moléculas são instáveis, visto que a teoria Thomas-Fermi é exata apenas no limite de carga nuclear infinita (29).

O procedimento do modelo Thomas-Fermi inspirou Walter Kohn (30) ao desenvolver os fundamentos da DFT, em particular a consideração de elétrons movendo-se sob um potencial efetivo e a relação biunívoca entre o potencial e a distribuição de densidades da Eq. 2.21.

A idéia do modelo Thomas-Fermi (31–33) de empregar energias do gás de elétrons em sistemas não-homogêneos permite a dedução de funcionais para a energia cinética e energia total em termos da densidade. Dentro desse modelo, a energia é apenas cinética, e a energia total dos N elétrons é dada pela soma sobre todos níveis da esfera de Fermi. Podemos obter portanto a densidade de energia cinética por volume:

$$t_s = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} \left(3\pi^2\right)^{2/3} n^{5/3}(\mathbf{r}) = C_F n^{5/3}(\mathbf{r}) , \qquad (2.24)$$

onde $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.87$ é a constante de Fermi.

Utilizando a densidade de energia cinética localmente, é possível construir uma aproximação da energia cinética de um sistema não-homogêneo:

$$T \approx T_s^{LDA}[n] = C_F \int d^3r \, n^{5/3}(\mathbf{r}) \,, \qquad (2.25)$$

conhecido como aproximação local da densidade (LDA) para energia cinética, ou aproximação Thomas-Fermi.

Empregando a aproximação 2.25 para a energia cinética, e aproximando a energia de interação Coulombiana entre os elétrons pelo termo direto de Hartree, que corresponde a energia de interação de uma distribuição eletrostática clássica de cargas n(r),

$$U \approx U_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \qquad (2.26)$$

podemos aproximar a energia total pelo funcional

$$E \approx E^{TF}[n] = T_s^{LDA}[n] + U_H[n] + V[n],$$
 (2.27)

onde V[n] é a contribuição de energia devido ao potencial dos núcleos, que pode ser expressa como

$$V[n] = \int d^3 r \, n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \,. \tag{2.28}$$

O funcional da Eq. 2.27 também é conhecido como aproximação de Thomas-Fermi, onde a energia cinética total é aproximada localmente por uma soma sobre energias de um sistema homogêneo.

A aproximação Thomas-Fermi pode ser incrementada com a adição de um funcional

local para os efeitos de troca, obtido por Paul Dirac (3):

$$E_x^{LDA}[n] = -A_x e^{2/3} \int d^3 r n^{4/3}(\mathbf{r}) , \qquad (2.29)$$

com $A_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} = 0.7386$, também conhecido como funcional de Dirac (3), funcional de Slater (34) ou Slater-Dirac.

Incluindo esses efeitos de troca na Eq.2.27, obtemos o modelo Thomas-Fermi-Dirac:

$$E \approx E^{TFD}[n] = T_s^{LDA}[n] + U_H[n] + E_x^{LDA} + V[n].$$

$$(2.30)$$

Há muitos outros métodos de estrutura eletrônica na literatura, porém nesta introdução nos limitamos apenas aos métodos que influenciam diretamente o formalismo da teoria do funcional da densidade, apresentando as propriedades e equações que serão discutidas e utilizadas ao longo da tese. Dos métodos considerados pós-Hartree-Fock ou que se baseiam no determinante de Slater, podemos mencionar o método de Interação de Configurações (CI), teoria de Perturbação de Moller-Plesset (MP2, MP4, etc), Método do Conglomerado Acoplado (*Coupled-Cluster*, CC), e o Método de Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (*Multi-configurational self-consistent field*, MCSCF). Outros métodos explícitos de muitos corpos como Monte Carlo Quântico (QMC), Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT) e Teoria de Campo Médio Dinâmico (DMFT) também fazem uso de cálculos de partículas não-interagentes, tornando ainda mais importante compreender métodos de uma única partícula. Utilizaremos resultados de alguns desses métodos ao longo da tese como energias de referência.

Os métodos de Hartree-Fock e Thomas-Fermi são considerados os precursores da teoria do funcional da densidade (DFT). A DFT se tornou popular em cálculos de física do estado sólido já na década de 70, com resultados satisfatórios e custo computacional inferior aos métodos de função de onda, como Hartree-Fock e métodos pós-Hartree-Fock. A DFT permitiu cálculos de átomos, moléculas, nanoestruturas, e diversos outros materiais, tornando-se o método de estrutura eletrônica mais utilizado. Em 1998, Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química (juntamente com John Pople) pelas contribuições no desenvolvimento da DFT.

3 Teoria do funcional da densidade

"Where solid-state physics has Fermi energy, chemical potential, band gap, density of states, and local density of states, quantum chemistry has ionization potential, electron affinity, hardness, softness, and local softness. Much more too. DFT is a single language that covers atoms, molecules, clusters, surfaces, and solids."

Robert Parr



3.1 Fundamentos

A teoria do funcional da densidade como vimos, tem origens em alguns dos primeiros métodos quânticos da década de 30, porém seu embasamento formal foi desenvolvido apenas na década de 60 por Walter Kohn (16, 30). Ao principiar na literatura de ligas metálicas, Kohn deparou-se com a importância da densidade de carga, diferentemente da abordagem de física do estado sólido, baseada em ondas de Bloch e espaço recíproco. Kohn sabia do papel da densidade em outros contextos, como a teoria Thomas-Fermi, onde a densidade é a variável que determina o potencial, e o estudo do gás de elétrons fracamente perturbado, onde a variação na densidade pode ser explicitamente calculada. Essas observações conduziram à hipótese de que o conhecimento da densidade do estado fundamental n(r) para qualquer sistema eletrônico determina o sistema de modo unívoco. Kohn relata sua surpresa (16):

Finally it occurred to me that for a single particle there is an explicit elemen-
tary relation between the potential v(r) and the density, n(r), of the groundstate. Taken together, these provided strong support for the conjective that the density n(r) completely determines the external potential v(r). This would imply that n(r) which integrates to N, the total number of electrons, also determines the total Hamiltonian H and hence all properties derivable from H and N, e.g. the wavefunction of the 17th excited state! (...) Could this be true? And how could it be decided? Could two different potentials, v₁(r) and v₂(r), with associated different groundstates $\Psi_1(r_1, ...r_N)$ and $\Psi_2(r_1, ...r_N)$ give rise to the same density distribution? It turned out that a simple 3-line argument, using my beloved Rayleigh Ritz variational principle, confirmed the conjecture. It seemed such a remarkable result that I did not trust myself.

De fato, Walter Kohn estava correto: juntamente com Pierre Hohenberg, desenvolveu o alicerce da teoria do funcional da densidade (DFT).

3.1.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

A prova original do teorema Hohenberg-Kohn (HK) (4) demonstra de modo simples, via *reductio ad absurdum*, que a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ determina univocamente a função de onda do estado fundamental $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$. Através da equação de Schrödinger, a densidade $n_0(\mathbf{r})$ também especifica univocamente o potencial externo, portanto também o Hamiltoniano, o espectro de energias e demais observáveis – o que garante que todas as informações do estado fundamental e excitados estejam contidos na simples densidade de carga. Realizaremos a prova em duas etapas, adaptando os passos da Ref.(35).

Seja um sistema de elétrons interagentes confinados por um potencial externo $V(\mathbf{r})$. Como vimos, o Hamiltoniano eletrônico não-relativístico independente do tempo é dado pela Eq. 2.4, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$. Assumiremos por simplicidade que o estado fundamental desse problema é não-degenerado*.

Consideraremos dois potenciais distintos, $\hat{V}^{(1)}$ e $\hat{V}^{(2)}$, diferentes por mais de uma constante. As equações de Schrödinger correspondentes fornecem as funções de onda do estado fundamental $\Psi_0^{(1)}$ e $\Psi_0^{(2)}$, com respectivas energias $E_0^{(1)}$ e $E_0^{(2)}$:

$$\left(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}^{(1)}\right) |\Psi_0^{(1)}\rangle = E_0^{(1)} |\Psi_0^{(1)}\rangle$$
(3.1)

$$\left(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}^{(2)}\right) |\Psi_0^{(2)}\rangle = E_0^{(2)} |\Psi_0^{(2)}\rangle .$$
(3.2)

Se $\Psi_0^{(1)} = \Psi_0^{(2)}$, pela subtração da Eq. 3.1 e Eq. 3.2, obtemos

$$\left(\hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)}\right) |\Psi_0^{(1)}\rangle = \left(E_0^{(1)} - E_0^{(2)}\right) |\Psi_0^{(1)}\rangle .$$
(3.3)

Como os operadores $\hat{V}^{(1)}$ e $\hat{V}^{(2)}$ são multiplicativos, temos que $\hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)} = E_0^{(1)} - E_0^{(2)}$, contradizendo a asserção de que $\hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)} \neq$ constante, e portanto *não podemos ter* $\Psi_0^{(1)} = \Psi_0^{(2)}$. Ou seja, potenciais distintos produzem funções de onda do estado fundamental distintas. Em seguida demonstraremos que funções de ondas distintas correspondem a densidades distintas.

Pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz, temos que cada função de onda minimiza seu respectivo valor esperado, de modo que para $\Psi_0^{(1)} \neq \Psi_0^{(2)}$, temos

$$E_{0}^{(1)} = \langle \Psi_{0}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{0}^{(1)} \rangle < \langle \Psi_{0}^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{0}^{(2)} \rangle$$

$$E_{0}^{(1)} < \langle \Psi_{0}^{(2)} | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}^{(1)} | \Psi_{0}^{(2)} \rangle$$

$$< \langle \Psi_{0}^{(2)} | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}^{(1)} + \hat{V}^{(2)} - \hat{V}^{(2)} | \Psi_{0}^{(2)} \rangle$$

$$< E_{0}^{(2)} + \langle \Psi_{0}^{(2)} | \hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)} | \Psi_{0}^{(2)} \rangle$$

$$E_{0}^{(1)} < E_{0}^{(2)} + \int d^{3}r \, n_{2}(\mathbf{r}) \left[\hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)} \right] .$$

$$(3.5)$$

^{*} Essa asserção não é necessária na prova de busca restrita (do inglês *constrained search*) de Levy-Lieb (36, 37). A presente prova pode ser generalizada utilizando em vez de densidades de estados puros, densidades de ensembles, de modo a abranger estados fundamentais degenerados (38).

De modo análogo, obtemos para a energia $E_0^{(2)}$,

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int d^3 r \, n_1(\mathbf{r}) \left[\hat{V}^{(2)} - \hat{V}^{(1)} \right] \,. \tag{3.6}$$

Somando a Eq. 3.5 e a Eq. 3.6, temos a seguinte desigualdade

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \int d^3r \left[n_2(\mathbf{r}) - n_1(\mathbf{r}) \right] \left[\hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)} \right] .$$
(3.7)

Como assumimos $\hat{V}^{(1)} - \hat{V}^{(2)} \neq \text{constante}$, se as densidades forem iguais, $n_1(\mathbf{r}) = n_2(\mathbf{r})$, obtém-se que $E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)}$. O absurdo demonstra que $\Psi_0^{(1)} \neq \Psi_0^{(2)}$ produz $n_1(\mathbf{r}) \neq n_2(\mathbf{r})$, ou seja, densidades do estado fundamental especificam univocamente a correspondente função de onda do estado fundamental. Esta última, por sua vez, determina o potencial externo univocamente, de modo que, sendo os operadores de energia cinética e de interação universais, o Hamiltoniano também é completamente determinado, assim como os m autovalores e autofunções:

$$n_0(\mathbf{r}) \to \Psi_0(\mathbf{r}_1, \, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) \to \hat{V} \to \hat{H} \to \{E_m, \Psi_m\}.$$
 (3.8)

A função de onda do estado fundamental é portanto um funcional unívoco da densidade do estado fundamental $|\Psi_0[n_0]\rangle$, assim como o valor esperado de qualquer observável $\hat{O}: \langle \Psi_0[n_0] | \hat{O} | \Psi_0[n_0] \rangle = O[n_0].$

Uma outra formulação construtiva do teorema HK desenvolvida por Elliott Lieb e Mel Levy não faz uso das asserções do sistema eletrônico ou de estados não-generados. Uma discussão sobre o teorema HK e a formulação de Lieb e Levy pode ser consultada na Ref.(39). Observemos que na Eq. 3.4 o termo cinético e de interação são operadores completamente gerais, e apenas o potencial especifica seu sistema (potencial externo do núcleo, de outros núcleos, rede cristalina, etc.). Consideremos todas as funções de onda Ψ que dão origem a densidades $n(\mathbf{r})$. Define-se o funcional de energia

$$E_{v_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_0 | \Psi[n] \rangle$$

$$E_{v_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle + \int d^3 r \, n(\mathbf{r}) \, v_0(\mathbf{r}) \,,$$
(3.9)

onde v_0 é o potencial externo de um sistema de estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ e energia E_0 , e os estados $\Psi[n]$ são tais que correspondem a densidades n. Pelo princípio variacional,

$$E_0 < E_{v_0}[n], \quad n \neq n_0,$$
 (3.10)

$$E_0 = E_{v_0}[n_0], \quad n = n_0.$$
(3.11)

Portanto a densidade do estado fundamental pode ser determinada pela minimização do funcional da Eq. 3.9 com respeito à densidade, ou seja, $E_0 = \min_n E_{v_0}[n]$. É possível também definir um funcional universal

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V} | \Psi[n] \rangle , \qquad (3.12)$$

pois se aplica igualmente a qualquer sistema eletrônico, independendo de $V(\mathbf{r})$.

Dado o funcional de energia total

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T[n] + U[n] + \int d^3r \, n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \,, \qquad (3.13)$$

$$= F_{HK}[n] + \int d^3r \, n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \,, \qquad (3.14)$$

A minimização da energia E[n] é realizada com o vínculo $\int d^3r n(\mathbf{r}) = N$, inserindo-se um multiplicador de Lagrange μ :

$$\delta\left\{E[n] - \mu \int d^3 r \, n(\mathbf{r})\right\} = 0. \qquad (3.15)$$

Substituindo a Eq. 3.14 na Eq. 3.15, obtemos a Equação de Euler

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n} \,. \tag{3.16}$$

Posto desta forma, a teoria do funcional da densidade constitui uma formulação matemática *exata*, empregando a densidade n(r) como variável fundamental. Na prática, são necessárias aproximações, tal qual como em outros métodos (*e.g.*, truncamento na expansão de determinantes, ou de termos perturbativos). Na formulação de Hohenberg e Kohn, isto corresponderia a aproximar o funcional universal $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$, e na formulação Kohn-Sham, a aproximar o funcional de troca e correlação $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, esta última sendo a abordagem mais comum, que será descrita mais detalhadamente a seguir.

3.1.2 Formalismo Kohn-Sham

Embora o embasamento matemático da DFT fosse exato, Kohn sabia que o modelo de Thomas-Fermi tinha limitações, como a falta de um funcional de energia cinética preciso, e que o método autoconsistente de Hartree fornecia energias do estado fundamental melhores que as do modelo TF. Após o desenvolvimento do teorema HK, Kohn e seu pós-doutorando Lu Sham buscaram obter equações de Schrödinger de uma única partícula equivalentes às do método de Hartree, partindo do princípio variacional do teorema HK para a energia. As equações obtidas são também exatas porém de custo computacional semelhante ao do método de Hartree, muito inferior ao de Hartree-Fock, pelo uso de um potencial local.

Kohn e Sham (5) propuseram tratar um sistema de partículas interagentes através de um sistema não-interagente sob a ação de um potencial efetivo, de modo a recuperar equações monoeletrônicas. Para isso, Kohn e Sham evocam um sistema de referência não-interagente, cujo Hamiltoniano não contém termos de interação elétron-elétron ($\hat{U} = 0$):

$$\hat{H}_{s} = \sum_{i}^{N} -\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2} + \sum_{i}^{N} \hat{V}_{s}(\mathbf{r}_{i}), \qquad (3.17)$$

onde o subíndice s no potencial externo significa "única partícula", do inglês single-particle. De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, existe um único funcional de energia $E_s[n]$ para o qual a relação variacional $\delta E_s[n] = 0$ fornece a densidade exata do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ correspondente a \hat{H}_s . O funcional de energia da Eq. 3.14 corresponde a

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n] = T_s[n] + \int d^3r \, n(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}) \,, \qquad (3.18)$$

onde T_s é definido como o funcional de energia cinética de elétrons não-interagentes. A minimização do funcional de energia da Eq. 3.18 com relação à densidade, sob a condição $\int d^3r n(\mathbf{r}) = N$, fornece

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} \,. \tag{3.19}$$

Como vimos no método de Hartree e Hartree-Fock, o problema de partículas nãointeragentes pode ser tratado por uma equação de Schrödinger monoeletrônica

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r})\right]\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}), \qquad (3.20)$$

que tem como soluções as funções $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})$, que correspondem aos N autoestados associados aos menores autovalores, de modo a obter a energia do estado fundamental e satisfazer a correspondente densidade total $n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} |\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$.

Assumida a existência do potencial v_s correspondente a densidade do estado fundamental n_0 , este potencial é único, pelo teorema HK. Portanto os orbitais $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ também são funcionais da densidade. Podemos escrever a forma explícita do funcional de energia cinética T_s em termos desses orbitais:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} \int d^3 r \,\varphi_{i\sigma}^*[n](\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{i\sigma}[n](\mathbf{r}) \,. \tag{3.21}$$

Retornando ao problema de um sistema interagente, Kohn e Sham reescrevem o funcional universal F_{HK} como

$$F_{HK}[n] = T[n] + U[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n], \qquad (3.22)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética de elétrons não-interagentes, $U_H[n]$ é o funcional de energia eletrostática de Hartree, e $E_{xc}[n]$ é denominado energia de *troca e correlação*, definido pela Eq. 3.22. O funcional de energia total desse sistema interagente, dado um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, passa a ser escrito como

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$$
(3.23)

$$= T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r \, n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \,. \tag{3.24}$$

A equação de Euler-Lagrange proveniente da minimização da energia, para um número fixo de elétrons N, tem a forma

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n}, \qquad (3.25)$$

onde o potencial efetivo v_{ef} é definido como

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$$
(3.26)

$$= v_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r})$$
(3.27)

$$= v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \qquad (3.28)$$

sendo

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \,. \tag{3.29}$$

O *ansatz* de Kohn-Sham consiste em reconhecer a mesma forma das Eqs. 3.19 e Eq. 3.25, indicando que é possível tratar um sistema de partículas interagentes através de um sistema não-interagente sob a ação de um potencial efetivo. Dessa forma, resolvem-se equações de uma única partícula (como a Eq. 3.20):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right]\varphi_{i\sigma}^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}^{KS}(\mathbf{r}), \qquad (3.30)$$

utilizando o potencial efetivo da Eq. 3.28. A densidade do estado fundamental desse sistema interagente é obtida através dos orbitais, soluções da Eq. 3.30,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} \left| \varphi_{i\sigma}^{KS}(\mathbf{r}) \right|^2 \,. \tag{3.31}$$

As equações 3.28 – 3.31 consistem no esquema Kohn-Sham, e devem ser resolvidas autoconsistentemente. A partir de uma densidade inicial, constrói-se um potencial efetivo (Eq. 3.28), novos orbitais (Eq. 3.30), e uma nova densidade (Eq. 3.31). A energia total pode ser obtida, por exemplo, pelo funcional de energia da Eq. 3.24.

O potencial efetivo v_{ef} da Eq. 3.28 pode ser considerado como o único potencial fictício externo que produz, dado um sistema de partículas não-interagentes, a mesma densidade física $n(\mathbf{r})$ dos elétrons interagentes sob um potencial externo v_{ext} . Além disso, os autovalores e autofunções da Eq. 3.30 são propriedades deste sistema fictício, e desprovidos de significado físico, salvo o autovalor do orbital mais alto ocupado (HOMO[†]), que corresponde à energia de ionização (39).

É importante observar que a DFT na abordagem Kohn-Sham difere do método Hartree-Fock em diversos aspectos, dentre eles: (i) a minimização é realizada com relação à densidade, enquanto no HF a minimização é orbital; (ii) a teoria KS é exata em princípio, capaz de incorporar os efeitos de troca e correlação por completo, enquanto HF é um método aproximado por definição e contém apenas os efeitos de troca; (iii) o custo computacional KS, com um potencial efetivo local, é inferior ao de Hartree-Fock, pois o potencial de Fock depende de orbitais em posições distintas.

Convém salientar também que na Eq. 3.24, a contribuição de *troca e correlação* $E_{xc}[n]$ contém uma componente cinética, pois trocamos o funcional de energia cinética total T pelo

[†] Do inglês highest occupied molecular orbital.

termo não-interagente T_s (na passagem da Eq. 3.24 para 3.24). Até esse ponto, apenas reescrevemos os termos, de modo que o formalismo em si é exato. Porém na prática, o termo de troca, de correlação, ou ambos, são aproximados.

3.2 Construção de Funcionais

Como vimos, a teoria do funcional da densidade se tornou prática através da abordagem Kohn-Sham, por meio da decomposição da energia até o funcional de troca e correlação $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. As aproximações de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ são construídas utilizando os conhecimentos da física de muitos corpos, *externos* à DFT. As diferentes gerações de funcionais de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ possibilitaram o cálculo de propriedades de uma variedade de materiais, com balanço entre custo computacional e precisão.

Apresentaremos a seguir as classes de funcionais e alguns representantes.

3.2.1 Aproximação da densidade local

A aproximação da densidade local, LDA (do inglês *local density approximation*), foi proposta nos artigos pioneiros da DFT (4, 5). Sua estrutura funcional deriva dos funcionais Thomas-Fermi-Dirac, assumindo que a energia de troca e correlação é um funcional local da densidade eletrônica. O paradigma mais utilizado corresponde ao líquido de elétrons homogêneo (HEL[‡]). Devido à simetria translacional, sua densidade é constante $n(\mathbf{r}) = \overline{n}$ e a

[‡] Do inglês *homogeneous electron liquid*. A diferença da denominação entre líquido de elétrons e gás de elétrons se refere à presença e à falta de interação elétron-elétron. Em outras áreas de física da matéria condensada, como em semicondutores, ambos são denominados gás de elétrons (diferenciados como sendo gás de partí-

densidade de energia de troca e correlação $e_{xc}^{hom}[\overline{n}]$ pode ser descrita analiticamente[§].

Na aproximação da densidade local, cada região do espaço de densidade $n(\mathbf{r})$ do seu sistema não-homogêneo (ex: átomo, molécula, sólido) é tratado localmente como um líquido de elétrons homogêneo:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3 r \ n(\mathbf{r}) \ e_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \,, \qquad (3.32)$$

de modo que e_{xc}^{hom} pode ser generalizado para densidades locais $n(\mathbf{r})$. A abordagem simples da LDA possibilita acesso a propriedades de sistemas muito complexos, para os quais não há energias de troca e correlação exatas. A Figura 3.1 ilustra o mecanismo da aproximação local para uma distribuição qualquer de densidades.



Figura 3.1 – Ilustração do procedimento da aproximação da densidade local (LDA) para um sistema qualquer de densidades não-homogêneas.

A densidade de energia de troca *exata* do líquido de elétrons homogêneo pode ser obtida empregando funções de ondas planas no funcional de troca de Fock (Eq. 6.41) (44), que reproduz o resultado obtido por Dirac (3):

$$e_x[n] = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} = -e^2 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{4/3} \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{r_s},$$
(3.33)

onde r_s é um dos parâmetros usuais do estudo do líquido de elétrons, denominado raio de Seitz ou Wigner-Seitz, que corresponde ao raio de uma esfera que contém aproximadamente um elétron, $n = 1/(4\pi r_s^3/3)$. A densidade de energia por partícula da Eq. 3.33 aplicada na Eq. 3.32, resulta no funcional de Slater-Dirac, Eq. 2.29, a LDA para troca.

culas interagentes ou não-interagentes).

[§] Nos restringiremos apenas a sistemas tridimensionais (3D), porém existem também funcionais LDA 2D (40, 41) baseados no líquido de elétrons 2D, ou aproximações locais que empregam outros paradigmas, como o líquido de Airy (42) (modelo para efeitos de superfícies devido bordas) e o líquido de Luttinger (43) (física de sistemas fortemente correlacionados em uma dimensão).

Já a densidade de energia de correlação consiste em um termo complexo, cujo comportamento exato é conhecido apenas em determinados limites. Para o regime de altas densidades ($r_s \rightarrow 0$), fracas interações e portanto fracas correlações, a teoria de perturbação fornece (45):

$$e_c(r_s) = e^2 \left(c_0 - c_1 + c_2 \ln r_s - c_3 r_s + \dots \right), \qquad r_s \to 0, \qquad (3.34)$$

onde $c_0 = (1 - ln2)/\pi^2$ (46), e as estimativas dos demais valores podem ser consultados nas Refs. (47–51).

No limite de baixas densidades e fortes correlações, o líquido de elétrons passa por uma transição de fase, formando uma estrutura cristalina, previsto por Eugene Wigner na década de 30 (52). Nesse regime, a mesma dependência em r_s é dada por (53–56):

$$e_c(r_s) = -e^2 \left(\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \frac{d_2}{r_s^4} + \dots \right) \qquad r_s \to \infty \,, \tag{3.35}$$

sendo que existem diferentes estimativas para as constantes (57). A primeira aproximação da densidade de energia de correlação foi desenvolvida por Wigner (52, 53), que propôs uma interpolação entre os limites de alta e baixa densidade do líquido de elétrons:

$$e_c^W(r_s) = -\frac{0.44e^2}{7.8 + r_s}.$$
(3.36)

Outras parametrizações da energia de correlação (58–60) foram desenvolvidas com base em resultados de outros métodos tradicionais de muitos corpos, até que resultados de Monte Carlo Quântico (61) possibilitaram a construção de expressões muito mais precisas (62–64), como a de Perdew e Wang (PW92) (64):

$$e_c^{PW92}(r_s) = -2 e^2 c_0 (1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_1(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (3.37)$$

onde $c_0 = 0.031091$, $c_1 = 0.046644$, $\alpha_1 = 0.21370$, $\beta_1 = 7.5956$, $\beta_2 = 3.5875$, $\beta_3 = 1.6382$, $\beta_4 = 0.49294$. Na seção 4.2.5 investigaremos o comportamento desta e de outras parametrizações no regime de baixas densidades.

É importante observar que a aproximação local é exata, em princípio, para sistemas de densidade uniforme, ou uma aproximação muito boa quando a densidade varia muito lentamente. Mais precisamente, a LDA é adequada quando a escala de comprimentos para a qual há mudança significativa na densidade é maior que a escala de comprimentos definidos pela densidade local, como o comprimento de onda de Fermi $2\pi/k_F$ ou o comprimento de blindagem $1/k_s$, que definiremos adiante. No entanto, essa condição não é satisfeita na maioria dos sistemas eletrônicos, e o sucesso da LDA deve-se às satisfação de outras propriedades exatas e a acertos fortuitos, como o cancelamento de erros entre o buraco de troca e de correlação (57).

Para muitas propriedades a LDA fornece resultados satisfatórios, como distâncias de equilíbrio, geometrias, frequências de vibração e densidades de carga, predizendo corretamente tendência física de diferentes sistemas, com resultados superiores a Hartree-Fock (65). No entanto, observa-se um excesso de energia de ligação (*overbinding*), dificuldade ao tratar propriedades magnéticas (ferromagnetismo, por exemplo) e de correlações fortes, subestimação do *gap* de energias, além de limites de dissociação molecular incorretos. Muitos desses problemas podem ser atribuídos ao erro de auto-interação, ao erro de delocalização e ao erro de correlação estático (66).

Um outro método predecessor da LDA Kohn-Sham, denominado $X\alpha$, foi proposto por Slater em 1951 (34) com o intuito de simplificar o método Hartree-Fock. Nele, o funcional de troca de Fock é substituído por um funcional local, o que invoca o líquido de elétrons e a dependência com $n^{4/3}$. Nas equações monoeletrônicas o operador de energia cinética é utilizado (e não a energia cinética Thomas-Fermi, o que já era uma melhoria em relação aos cálculos Thomas-Fermi-Dirac), mas a correlação é negligenciada. Originalmente Slater utilizou um parâmetro $\alpha = 1$ no potencial local, que não corresponde ao funcional de energia de troca de Dirac, recuperado com $\alpha = 2/3$. Essa ambiguidade levou na prática a considerar α como um parâmetro ajustável em muitos cálculos e, em particular, átomos e moléculas apresentam $\alpha \approx 0.75$ (44). Os cálculos do método $X\alpha$, predecessores da DFT Kohn-Sham, corresponderam a uma significativa simplificação do método Hartree-Fock, embora de caráter empírico e desprovido de efeitos de correlação.

3.2.2 Expansão em gradientes da densidade

Para ir além da aproximação local, exata em sistemas onde a densidade varia lentamente, é natural considerar como o funcional se comporta diante de uma pequena mudança na densidade δn (4, 5). Hohenberg e Kohn (4) consideraram também um líquido de elétrons de densidade $n(\mathbf{r}) = \bar{n}(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})$, onde \bar{n} é uma densidade constante e $\delta n(\mathbf{r})$ uma modulação fraca $\delta n(\mathbf{r}) << \bar{n}(\mathbf{r})$ que varia lentamente espacialmente. HK (4) obtêm a expansão da energia de troca e correlação exata na forma[¶]

$$E_{xc}[n] = \int d^3r \; e_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \, n(\mathbf{r}) + \int d^3r \; e_{xc}^{(2)}[n(\mathbf{r})] |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots \,, \tag{3.39}$$

onde $e_{xc}^{(2)}[n(\mathbf{r})]$ é o coeficiente da expansão em gradientes da densidade (GEA, do inglês gradient expansion approximation) até segunda ordem. O termo de troca foi inicialmente obtido por Sham (67) e revisado por Antoniewicz e Kleinman (68, 69):

$$E_{xc}^{GEA(2)} = -\int d^3r \; \frac{10e^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n^{4/3}} = -e^2 \int d^3r \; A_x \, n^{4/3}(\mathbf{r}) \, \mu s^2 \;, \tag{3.40}$$

onde $A_x = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3}$ e $\mu = \mu^{GE} = 10/81$, conhecido como o coeficiente da expansão de gradientes (GE) da troca. Na Eq. 3.40 acima introduzimos a variável denominada gradiente de densidade reduzido:

$$s = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{1/3}n^{4/3}} = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} , \qquad (3.41)$$

que corresponde a um parâmetro de inomogeneidade, medindo quão rápido e quanto a densidade varia na escala do comprimento de Fermi local $2\pi/k_F$. No caso da correlação, há também a escala definida pelo comprimento de blindagem $1/k_s$, sendo que $k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi a_0}\right)^{1/2}$, e

2

$$T_s[n] = \int d^3r \ t_s^{hom}[n(\mathbf{r})] + \int d^3r \ t_s^{(2)}[n] |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots , \qquad (3.38)$$

[¶] Nesse regime também podemos expandir o funcional de energia cinética

onde o primeiro termo ao lado direito da equação corresponde à aproximação local de Thomas-Fermi para a energia cinética.

 $a_0 = \hbar^2/me^2$. O parâmetro de inomogeneidade da correlação corresponde a

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s n} = \left(\frac{\pi}{4}\right)^2 \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/6} \frac{s}{(r_s/a_0)^{1/2}}.$$
(3.42)

A expansão em gradientes da densidade da correlação até segunda ordem pode ser escrita como:

$$E_c^{GEA}[n] = \int d^3r \ n(\mathbf{r}) \ e_c^{hom}(n) + \int d^3r \ n(\mathbf{r}) \ \beta(n)t^2 \ , \tag{3.43}$$

sendo que Ma e Brueckner obtiveram (70) o limite de alta densidade de $\beta(n)$, $\beta^{GE} = 0.066725$. Geldart e Rasolt determinaram o coeficiente para diferentes densidades metálicas (71).

Embora a GEA tenha sido uma tentativa em princípio promissora, seus resultados não foram tão bem-sucedidos. O truncamento da expansão viola propriedades satisfeitas pela LDA, em particular, regras de soma do buraco de troca e da correlação. Tais violações conduzem a efeitos espúrios, como oscilações de densidade, podendo resultar em energias de troca e correlação positivas (57). Uma solução encontrada foi realizar cortes abruptos no espaço real (*real-space cutoff*) e no espaço recíproco, produzido por funções contendo gradientes da densidade, porém diferentes da GEA, as aproximações generalizadas de gradientes (GGAs).

3.2.3 Aproximação generalizada de gradientes

As denominadas aproximações generalizadas de gradientes (GGAs) surgiram para corrigir problemas da aproximação de gradientes. Em 1968 Ma e Brueckner (70) propuseram remediar os efeitos espúrios da correlação GEA através de uma inserção de uma função decrescente em t, com um valor de potência ajustado para preservar a negatividade e evitar divergências. No ano seguinte, Herman *et al.* realizaram uma proposta para troca contendo gradientes muito semelhante ao funcional $X\alpha$, com um fator de convergência *ad hoc*, também com um parâmetro empírico β ajustado a átomos, denominado funcional $X\alpha\beta$. Ao longo das décadas seguintes, o estudo cuidadoso do líquido de elétrons fracamente perturbado, tanto no espaço real quanto recíproco, permitiu uma maior compreensão dos efeitos locais da repulsão de Coulomb. Através da ótica do denominado buraco de troca e correlação (57), e do uso de vínculos como regras de soma, foi possível construir aproximações de gradientes muito superiores à LDA. As GGAs atualmente formam uma classe de funcionais semi-locais com a forma geral

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \ f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|), \qquad (3.44)$$

onde $f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$ é uma função qualquer das densidades e gradientes, construída a partir de resultados de primeiros princípios, podendo conter ou não parâmetros ajustados. Comumente descrevem-se efeitos de não-homogeneidade através do denominado fator de intensificação (*enhancement factor*), funções analíticas que multiplicam a densidade de energia LDA, de modo a destacar o incremento dos gradientes. Inicialmente introduzidos no termo de troca (72), é possível reescrever qualquer funcional em termos de um *enhancement factor* F_{xc} :

$$E_{xc}[n] = -e^2 A_x \int d^3 r \ n^{4/3}(\mathbf{r}) F_{xc}(s) \,. \tag{3.45}$$

Enquanto muitos funcionais utilizavam propriedades do líquido de elétrons, visando assim obter uma boa descrição de sólidos, Axel Becke introduziu na década de 80 uma abordagem voltada especificamente a sistemas atômicos e moleculares. Um dos primeiros funcionais de troca de Becke se baseia no funcional $X\alpha\beta$ e insere mais um parâmetro ajustado a energias de troca de átomos, denominado γ . A forma desse funcional (73) é bastante simples:

$$F_x^{B86}(s) = 1 + \frac{\beta s^2}{1 + \gamma s^2}, \qquad (3.46)$$

com a dimensionalidade correta e sem divergências para s assintótico, porém sem satisfazer a expansão em segunda ordem de gradientes, devido ao *fit* de β . Os resultados moleculares desse funcional, quando combinado a um funcional aproximado de correlação, diminuem os erros energias das atomização LDA por quase uma ordem de grandeza (65, 73). A GGA de troca de Becke (B88) (74) busca satisfazer também o decaimento exponencial da densidade de carga em um sistema finito e para grandes distâncias:

$$F_x^{B88}(s) = 1 + \frac{\beta s^2}{1 + (2.25/\pi)\beta s \, \sinh^{-1}(\gamma s)}, \qquad (3.47)$$

onde $\gamma = 2(6\pi^2)^{1/3}$, e β é um parâmetro ajustado a energias de troca atômicas.

A GGA publicada por Perdew e Wang em 1991 (PW91) (75, 76) elabora a forma de B88, tentando agregar o máximo de vínculos exatos então conhecidos. A troca PW91 GGA apresenta a seguinte construção:

$$F_x^{PW91} = \frac{1 + 0.19645s \ sinh^{-1}(7.7956s) + [0.2743 - 0.1508 \ exp(-100s^2)]s^2}{1 + 0.19645s \ sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4}, \qquad (3.48)$$

onde a exponencial Gaussiana é inserida para satisfazer a expansão em gradientes de segunda ordem, e seu expoente, de modo a recuperar parte do F_x^{B88} entre 0.2 < s < 3, a região onde os gradientes modificam mais as energias de átomos (77). O termo em s^4 é inserido para satisfazer a condição de escalonamento uniforme da densidade (77, 78) e evitar a violação da condição de Lieb-Oxford (13).

Todo o conhecimento adquirido ao longo das diferentes GGAs resulta, na década de 90, no funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (79), anunciado como "*GGA made simple*" por simplificar a construção e implementação de PW91. Embora PBE seja comumente considerado funcional equivalente e substituto da "bizantina" (79) PW91, há trabalhos que reportam resultados distintos de PBE e PW91 (80–82). O fator de intensificação da troca PBE corresponde a

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2},$$
(3.49)

onde $\mu = \pi^2 \beta^{GE}/3$, para que haja cancelamento entre os gradientes da troca e correlação, e a resposta linear LDA do jélio seja recuperada (57, 79). Em μ , β^{GE} é proveniente da expansão de segunda ordem em gradientes no limite de densidades que variam fracamente (70). Notemos que em PBE portanto, não se considera o vínculo da expansão em gradientes de segunda ordem, $\mu^{GE} = 10/81$. O parâmetro κ é fixado a partir do limite de Lieb-Oxford (13), porém de

modo local (em uma grandeza contida no integrando de E_{xc}) sobre o fator de intensificação, e na troca apenas: $F_x(s) \le \lambda_{LO}$, o que conduz, como veremos no capítulo 4, a $\kappa = 0.804$.

A correlação PBE é dada em termos da energia de correlação do gás de elétrons e_c^{hom} somado a um termo dependente dos gradientes de densidade H, sendo que

$$E_{c}^{PBE}[n] = \int d^{3}r \; n(\mathbf{r}) \left(e_{c}^{hom}(n) + H(r_{s}, t) \right) \text{ ,onde}$$
(3.50)

$$H(r_s,t) = \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\gamma\phi^3 ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+(At^2)^2}\right] \right\} \quad e \quad A = \frac{\beta}{\gamma}\frac{1}{exp(-e_c^{hom}a_0/\gamma\phi^3e^2) - 1}$$
(3.51)

Nas equações acima, temos a polarização relativa $\zeta = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/n$, o fator de escalonamento de spin $\phi(\zeta) = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]/2$, $\beta = \beta^{GE}$ (70), e $\gamma = 0.031091$, proveniente de cálculos Monte Carlo no limite de altas densidades do líquido de elétrons uniforme (46, 62, 64, 83). A Eq. 3.51 visa satisfazer o escalonamento uniforme para o regime de alta densidade (78), onde a energia de correlação escala para uma constante, de modo que H é construído para cancelar a divergência logarítimica nesse regime: $H \rightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 lnt^2$ (79). No limite de $t \rightarrow 0$, H recai na expansão de gradientes de segunda ordem, $H \rightarrow (e^2/a_0)\beta\phi^3t^2$. No limite de $t \rightarrow \infty$, a energia de correlação é cancelada para preservar a regra de soma da correlação (79).

Desde a publicação de PBE, em 1996, muitos funcionais GGAs revisaram sua construção modificando a forma do fator de intensificação da troca, seus vínculos e escolhas de parâmetros. Em 1997 Zhang e Yang (84) propõem a violação da condição de Lieb-Oxford através do aumento de κ , beneficiando energias totais e energias de atomização de pequenas moléculas, no funcional denominado revPBE; em 1999 Hammer, Hansen e Nørskov modificam a forma de F_x para obter este mesmo efeito, porém satisfazendo o vínculo de Lieb-Oxford em RPBE (85). Embora o interesse por funcionais semilocais pudesse diminuir devido às novas perspectivas de funcionais orbitais, novos funcionais GGA têm sido continuamente propostos, em particular para sólidos (86–89). Dentre estas novas propostas, podemos destacar o funcional Armiento-Mattsson (AM05) (90), que difere na forma de construção e na utilização de um outro paradigma, além do líquido de elétrons, o gás de Airy. O funcional AM05 GGA parte de uma aproximação local do gás de Airy (LAA) (42) e realiza uma interpolação entre os regimes de *bulk* (baixos gradientes reduzidos s) e de superfícies devido a bordas (valores altos de s).

3.2.4 Funcionais orbitais

Funcionais explícitos da densidade para E_{xc} mostraram-se muito úteis para abordar uma série de problemas em química e física. No entanto, tanto LDAs e GGAs apresentam deficiências formais que podem ser mapeadas a uma série de falhas célebres como a subestimação do *gap* de energias, tratamento de sistemas fortemente correlacionados, dissociação molecular, transferência de carga, e outros (66). Dentre essas deficiências, podemos listar o denominado erro de autointeração, que corresponde a um excedente de energia de correlação no limite de um elétron, que se propaga para sistemas de muitos elétrons e provoca uma série de problemas em física e química (66, 91).

A construção de funcionais dependentes de orbitais consiste em uma alternativa muito promissora, devido à importância dos orbitais Kohn-Sham para a DFT e de orbitais de uma única partícula em métodos de muitos corpos. Vale lembrar a dependência orbital intrínseca do funcional de energia cinética e no funcional de troca de Fock. Podemos listar diferentes exemplos de funcionais orbitais, como correções de auto-interação, funcionais meta-GGA, híbridos e hiper-GGA. A seguir faremos um *overview* dessas subclasses apresentando suas características principais e alguns de seus representantes.

Correções de auto-interação (SIC, *self-interaction correction*) são alguns dos mais antigos funcionais orbitais. Seu objetivo consiste em obter o cancelamento das componentes Coulombianas no limite de um elétron:

$$E_H[n_{i\sigma}] + E_{xc}[n_{i\sigma}, 0] = 0, \qquad (3.52)$$

onde $n_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$ é a densidade de um particular orbital. Funcionais de densidade aproximados como LDA ou GGA, em geral não satisfazem a Eq. 3.52, resultando em uma contribuição não-nula. A proposta de correção de auto-interação desenvolvida por John Perdew e Alex Zunger em 1981 (PZSIC) (63), corrige esse erro de autointeração orbital por orbital:

$$E_{xc}^{PZSIC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = E_{xc}^{aprox}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \sum_{\sigma} \sum_{i}^{N_{\sigma}} \left(E_{H}[n_{i\sigma}] + E_{xc}^{aprox}[n_{i\sigma}, 0] \right) , \qquad (3.53)$$

de modo a satisfazer a Eq. 3.52 para densidades de um elétron, e pode ser aplicada a qualquer funcional aproximado. Há uma série de dificuldades de implementação do esquema PZSIC, por exemplo, a energia total não é invariante sob transformações dos orbitais, detalhes na escolha do potencial PZSIC, na ortonormalização dos orbitais e preservação da consistência em tamanho, propriedade relacionada ao cálculo de energia de subsistemas (91). Embora haja melhorias na descrição de orbitais localizados e de propriedades termoquímicas como entalpia de formação, a melhoria de PZSIC nem sempre é sistemática, e há muito a se percorrer para desenvolver correções de autointeração bem-sucedidas.

Uma outra importante classe de funcionais orbitais que sucedem as GGAs contém densidades de energia cinética na construção de E_{xc} :

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 , \qquad (3.54)$$

ou laplacianos da densidade $\nabla^2 n_{\sigma}$, quantidades que surgem naturalmente na expansão em gradientes (65). Essa classe de funcionais, denominada meta-GGA, tem como um de seus recentes representantes, o funcional TPSS (92), que faz uso do funcional PBE, e de densidades de energia cinética como indicadores de orbitais de um único elétron, para remoção do erro de auto-interação. No caso de TPSS, utiliza-se a densidade de energia cinética de von Weizsäker (93)

$$\tau_{\sigma}^{W}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^{2}}{8m} \frac{|\nabla n_{\sigma}(\mathbf{r})|^{2}}{n_{\sigma}(\mathbf{r})}, \qquad (3.55)$$

expressão proveniente de ordens mais altas da expansão de gradientes da energia cinética.

Uma outra classe de funcionais orbitais, muito mais utilizada, corresponde aos funci-

onais denominados híbridos, que são caracterizados pela mistura de funcionais aproximados e de energia de troca exata. A motivação original dessa combinação reside na chamada teoria de conexão adiabática (91, 94), onde um parâmetro α conecta o limite do hamiltoniano Kohn-Sham não-interagente ao hamiltoniano interagente Coulombicamente ^{II}. No primeiro extremo ($\alpha = 0$), a função de onda é um determinante de Slater formado por orbitais Kohn-Sham e a correlação é nula, limite descrito pelo funcional de troca exato E_x . O regime físico ($\alpha = 1$) é razoavelmente bem-descrito por funcionais de troca e correlação aproximados, porém estes não aproximam bem o limite oposto. Becke (95) propôs então que E_{xc} fosse aproximado através de uma combinação das duas componentes, no funcional denominado *half-and-half* (H & H):

$$E_{xc}^{H\&H}[n] = 0.5E_x + 0.5E_{xc,\alpha=1}^{LDA}[n].$$
(3.57)

Embora o desempenho da Eq. 3.57 não fosse significativo, a abordagem chamou a atenção para os benefícios da combinação de uma fração de troca exata e funcionais semilocais. Visto que a transição entre os dois extremos é monotônica (96, 97), a forma foi generalizada considerando-se um coeficiente b entre 0 e 1, e a separação entre troca e correlação aproximada:

$$E_{xc}^{hib}[n] = b E_x + (1-b) E_x^{aprox} + E_c^{aprox}.$$
(3.58)

A obtenção do parâmetro de mistura b para um dado funcional aproximado é na prática obtida através de minimização de erros sobre um dado conjunto de propriedades moleculares. Becke (98) encontrou valores entre 0.16 e 0.28, dependendo do funcional escolhido. Perdew e colaboradores (99) buscaram racionalizar a obtenção de b, encontrando b = 0.25. Atualmente, os funcionais híbridos contém em sua maioria três parâmetros otimizados, regulando a inserção de troca exata, troca LDA/GGA e a correlação GGA, porém há funcionais na

$$\dot{H}_{\alpha} = \ddot{T} + \alpha \ddot{U} + \ddot{V}_{\alpha} \,, \tag{3.56}$$

^{||} A idéia básica da abordagem Kohn-Sham, de conectar um sistema interagente a um sistema artificial nãointeragente, é generalizada no modelo de conexão adiabática (94). Considera-se um Hamiltoniano de muitos elétrons na forma

onde \hat{T} e \hat{U} são os operadores usuais de energia cinética e Coulombiana de muitos elétrons, $\hat{V}_{\alpha} = \sum_{i} v_{ext,\alpha}(\mathbf{r}_i)$ é o operador de potencial externo, sendo $0 \le \alpha \le 1$. Caso esse potencial externo seja o potencial de atração elétron-íon, \hat{H}_1 é o próprio Hamiltoniano físico de muitos elétrons que estudamos. Para valores diferentes de α , $v_{ext,\alpha}(\mathbf{r})$ é escolhido de modo a fornecer a mesma densidade do estado fundamental do sistema físico. Para $\alpha = 0$, obtém-se o Hamiltoniano de Kohn-Sham.

literatura com 16 e até 35 parâmetros otimizados (100, 101).

Semelhante aos híbridos, uma recente classe de funcionais tem surgido, denominados hiper-GGAs (HGGA), onde a combinação de troca exata e de funcionais semilocais ocorre através de funcionais da densidade, segundo definição de Kümmel e Kronig (91). Segundo Perdew, as hiper-GGAs seriam uma evolução das meta-GGAs, com o acréscimo de densidade de energia de troca e_x , e diferentes dos híbridos tradicionais no sentido de poder conter um funcional completamente não-local na troca, e também na correlação, corrigindo o erro de autointeração e outros vínculos da correlação que funcionais semilocais não satisfazem (57). Há propostas de hiper-GGAs denominadas "híbridos locais"

$$E_{xc}^{hib.local} = \int d^3r \ n(\mathbf{r}) \{ f([n]; \mathbf{r}) \ e_x^{loc}([n]; \mathbf{r}) + [1 - f([n]; \mathbf{r})] \ e_x([n]; \mathbf{r}) + e_c^{loc}([n]; \mathbf{r}) \}, \ (3.59)$$

onde e_x^{loc} é a densidade de energia de troca local por partícula, e_x a densidade de energia de troca exata, e e_c^{loc} é a densidade de energia de correlação local por partícula. Dentre as propostas para o coeficiente de mistura, há a utilização de τ^W (102), definido na Eq. 3.55, e tentativas de preservar o cancelamento de troca e correlação e a não-localidade da troca (103). Há também abordagens que revisitam a conexão adiabática como forma de construção de funcionais, como a hiper-GGA de Mori-Sanchéz *et al.* (104):

$$E_{xc,\alpha}[n] = f_1[n] + \frac{\alpha f_2[n]}{1 + \alpha f_3[n]}, \qquad (3.60)$$

onde f_1 , f_2 e f_3 são funcionais da densidade, que podem ser escolhidos de acordo com determinadas propriedades conhecidas, por exemplo, $f_1 = E_x$ recupera o limite de $\alpha = 0$. Uma outra proposta de hiper-GGA (105, 106) modela o buraco de troca e correlação com correlações estáticas utilizando a molécula de H_2 esticada como paradigma, devido à sua degenerescência no estado fundamental não-interagente. No entanto, através dessa escolha são violados outros vínculos para estados fundamentais sem degenerescência, como relações de escalonamento (103).

A recente hiper-GGA proposta por Perdew, Staroverov, Tao e Scuseria, denominada

PSTS (103) consiste em um híbrido local com cinco parâmetros ajustados, construído de modo muito e complexo, com uma análise detalhada de regimes de densidades (locais, de um elétron, de alta/baixa densidade não-uniformes, variando rapidamente), incluindo sistemas com número flutuante de partículas, e considerando entalpias de formação e cálculos de barreiras de reação. No entanto, embora o funcional PSTS busque satisfazer diversos vínculos, os autores afirmam não ser possível provar a condição de negatividade, $E_c^{PSTS} < 0$, e que o vínculo de Lieb-Oxford seja satisfeito para todas as densidades possíveis. No capítulo 6 desenvolveremos uma nova construção de hiper-GGAs baseada no vínculo de Lieb-Oxford e em propriedades do líquido de elétrons, sem parâmetros empíricos (107).

Existem outros funcionais orbitais que se aproximam mais a abordagens de teoria muitos corpos, como teoria de perturbação e aproximação de fase aleatória (RPA**), muitas vezes unidos ao formalismo da conexão adiabática. Destaca-se em particular, o surgimento de muitos funcionais que distinguem entre o regime de longo e curto alcance da interação de Coulomb como forma de tratar interações van der Waals, transferência de carga, polarizabilidades e outros problemas (91).

Por fim, para encerrar a discussão sobre a construção de funcionais, notemos uma interessante perspectiva de Grabo e Gross (108). Segundo os autores, o desenvolvimento funcionais da densidade pode ser classificado em três gerações, segundo o uso de variáveis orbitais. A primeira geração de funcionais caracteriza-se por funcionais explícitos da densidade tanto no termo de energia cinética T[n] quanto nos efeitos de troca e correlação $E_{xc}[n]$, tal como nas aproximações Thomas-Fermi-Dirac (1, 2, 15). Na segunda geração, temos o emprego do funcional exato de energia cinética não-interagente T_s e utilização de aproximações da densidades para $E_{xc}[n]$, que corresponde à forma usual DFT Kohn-Sham. Por fim, na terceira geração, além da utilização da expressão exata de T_s , emprega-se a expressão exata da energia de troca E_x , dada pelo funcional de Fock:

$$E_x[n] = -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}')\varphi_{j\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} .$$
(3.61)

^{**} Do inglês random phase approximation.

Diferentemente da segunda geração de funcionais, ao considerar E_x restam apenas os efeitos de correlação a serem aproximados, o que proporciona uma flexibilidade maior na construção de funcionais. A dependência orbital do funcional de troca dificulta a obtenção do potencial de troca, que exige a solução de uma equação integral, conhecida como OEP (*optimized effective potential*). No capítulo 6 apresentaremos a construção de um funcional orbital de correlação E_c que faz uso da energia de troca exata e do vínculo de Lieb-Oxford, além de vínculos adicionais (satisfação do líquido de elétrons, da expansão de gradientes, remoção da auto-interação).

4 Investigação do limite Lieb-Oxford

O Universo é feito essencialmente de coisa nenhuma. Intervalos, distâncias, buracos, porosidade etérea. Espaço vazio, em suma. O resto, é a matéria. Daí, que este arrepio, este chamá-lo e tê-lo, erguê-lo e defrontá-lo, esta fresta de nada aberta no vazio, deve ser um intervalo.

Antonio Gedeão, em Máquina do Mundo



Neste capítulo estudamos o comportamento da energia de troca e correlação sob a ótica do seu limiar inferior, o limite de Lieb-Oxford. Este limite foi originalmente deduzido por Elliott Lieb e Walter Thirring, em uma das provas da estabilidade da matéria, e consiste em uma propriedade universal de sistemas de interação Coulombiana. Lieb, juntamente com Stephen Oxford, revisitaram a expressão otimizando sua constante, que é hoje empregada como vínculo fundamental para construção de funcionais. Nosso objetivo nesse estudo é analisar como a energia de troca e correlação de sistemas físicos se comporta dentro do intervalo permitido. Para isso, realizamos uma busca por cálculos de alta precisão de E_{xc} , separando-os em classes de sistemas. A partir desses resultados podemos visualizar o termo de troca e correlação sob um novo ponto-de-vista, importante para o entendimento do comportamento de E_{xc} e para o desenvolvimento de funcionais aproximados. A seguir apresentamos um resumo histórico do surgimento desse limite inferior, sua forma, e algumas de suas propriedades mais interessantes.

4.1 Introdução

4.1.1 Origens na estabilidade da matéria

A indagação de *por que a matéria*, *constituída de cargas que interagem Coulombicamente*, *não colapsa*, foi respondida através da mecânica quântica. Para átomos, a equação de Schrödinger possibilitou uma resposta satisfatória, através de sua descrição completa e quantitativa. Essa estabilidade, no entanto, não é tão esclarecedora para a matéria em forma sólida *bulk* ou molecular, onde há muitas partículas, positivamente e negativamente carregadas, que se atraem e repelem pela força de Coulomb. Esses efeitos são muitas vezes complexos e sutis, e são capazes de gerar uma gama de fenômenos como ligações químicas, metálicas, interações de van der Waals, supercondutividade e magnetismo.

A construção de uma base matemática para a estabilidade da matéria não-relativística durou cerca de três décadas, até que em 1967 e 1968 Dyson e Lenard (9, 10) deduziram um limite inferior para a energia total de férmions proporcional ao número de partículas, garantindo a estabilidade *bulk*.

Em 1975 Lieb e Thirring (11) basearam-se no trabalho clássico de Dyson e Lenard para obter uma dedução mais simplificada, empregando desigualdades matemáticas e a teoria de Thomas-Fermi. Na prova de Lieb e Thirring são deduzidas desigualdades para a energia cinética de N férmions, e também para a energia de repulsão de Coulomb. A partir do limite inferior da energia de Coulomb U[n] deduzido na Ref. (11), e definindo-se W_{xc} como a diferença do termo de interação de Coulomb e do termo direto de Hartree (Eq. 2.12),

$$W_{xc}[n] = U[n] - U_{H}[n]$$

= $\int d^{3}r_{1} \int d^{3}r_{2} \cdots \int d^{3}r_{N} \Psi^{*}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, ..., \mathbf{r}_{N}) \sum_{ij} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} \Psi(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, ..., \mathbf{r}_{N})$
 $-\frac{e^{2}}{2} \int d^{3}r \int d^{3}r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$ (4.1)

é possível extrair uma desigualdade para W_{xc} :

$$W_{xc}[n] \ge -C_{5/3} \left\{ e^{7/3} N \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d^3 r \right\}^{1/2} .$$
(4.2)

Embora não-intencionalmente, o trabalho de Lieb e Thirring demonstra também a existência de um limite inferior dos efeitos indiretos de Coulomb (troca e correlação), posteriormente denominado limite de Lieb-Oxford, provando com êxito a estabilidade da matéria através do modelo Thomas-Fermi (11).

4.1.2 Estrutura do limite Lieb-Oxford

A busca do limite inferior de W_{xc} pode ser interpretada da seguinte forma (12): dada uma densidade de cargas qualquer $n(\mathbf{r})$, até que ponto as partículas se repelem mutualmente, conservada a densidade? Nos anos seguintes Lieb dedicou-se, entre outros trabalhos, à sofisticação da forma funcional da Eq. 4.2 e à otimização da constante envolvida. Utilizando na técnica de Onsager para obtenção do limite inferior para a energia do cristal de Wigner, Lieb (12) obtém em 1979, que para um sistema de N partículas de carga *e*:

$$W_{xc}[n] \ge -C_L \ e^{2/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r \ .$$
 (4.3)

A forma funcional da Eq. 4.3 é bastante atraente porque apresenta a mesma forma da aproximação local da energia de troca do funcional Slater-Dirac:

$$E_x^{LDA}[n] = -A_x \ e^{2/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r \ . \tag{4.4}$$

onde $A_x = \frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} = 0.7386$.

Junto à dedução da Eq. 4.3, Lieb desenvolve a primeira estimativa da constante envolvida, $C_L = 8.52$, empregando a técnica de maximização de funções de Hardy-Littlewood (12). No entanto, este observa que tal resultado provavelmente ainda está muito longe do melhor valor possível, e conjectura que o melhor valor deve ser mais próximo da constante A_x .

Posteriormente, em 1981, Lieb e Stephen Oxford deduzem uma estimativa otimizada $C_{LO} = 1.68$, com um tratamento cuidadoso das integrais de e distribuições de carga e empregando a desigualdade de Hölder (13). A constante C_{LO} , juntamente com a fórmula da Eq. 4.3, constituem o limite de Lieb-Oxford para os efeitos indiretos de Coulomb (13):

$$W_{xc}[n] \ge -C_{LO} \ e^{2/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r \ .$$
 (4.5)

Em 1999, Garnet Chan e Nicholas Handy (14) revisitaram a obtenção da constante C_{LO} através de uma cuidadosa otimização numérica, pois as estimativas originais foram feitas analiticamente. A redução obtida foi modesta, $C_{CH} = 1.6358$, e os autores consideram que uma maior redução dificilmente será alcançada de modo rigoroso, ao longo das mesmas linhas.

O resultado da Eq. 4.5 é universal de sistemas de interação Coulombiana, composto de partículas de mesma carga e, e tridimensionais. Talvez seja interessante observar que existe uma dedução desse mesmo limite em duas dimensões, realizada por Lieb, Solovej e Yngvason (109), $W_{xc}^{2D} = C_{LSY} \int n^{3/2}(\mathbf{r}) d^2r$, onde a estimativa destes autores para a constante corresponde a $C_{LSY} = 192(2\pi)^{1/2} = 481.27$.

4.1.3 Aplicação do limite à energia de troca e correlação

A desigualdade de Lieb-Oxford deduzida na seção 4.1.2 se aplica a W_{xc} , definido na Eq. 4.1. No entanto, desejamos estender essa propriedade aos efeitos de troca e correlação E_{xc} . A seguir faremos um breve esclarecimento da diferença entre as duas quantidades.

Na DFT, a energia de troca e correlação surge devido às aproximações da energia cinética e de Coulomb no funcional de energia total E[n]:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$$

$$T[n] = U[n] + U[n] + V[n]$$

$$T[n] = U[n] + U[n] + V[n]$$

$$= T_s[n] + U_H[n] + V[n] + (T[n] - T_s[n]) + (U[n] - U_H[n])$$
(4.6)

$$= T_s[n] + U_H[n] + V[n] + T_c[n] + W_{xc}[n]$$
(4.7)

$$= T_s[n] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n].$$
(4.8)

Na passagem da Eq. 4.7 e Eq. 4.8, definimos

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + W_{xc}[n] , \qquad (4.9)$$

onde W_{xc} é a componente Coulombiana dos efeitos de troca e correlação, definida na Eq. 4.1, que pode ser dividida em um termo de troca W_x e correlação W_c . Pela definição da energia de troca (Eq. 3.61) da DFT, $E_x = W_x$, e portanto não há contribuição de troca na energia cinética $(T_x = 0)$. Já a energia de correlação possui uma contribuição cinética devido à aproximação da energia cinética total T pela energia cinética não-interagente T_s :

$$T_{c}[n] = T[n] - T_{s}[n]$$
(4.10)

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\langle \Psi[n] | \nabla^2 | \Psi[n] \rangle - \langle \Psi^{KS}[n] | \nabla^2 | \Psi^{KS}[n] \rangle \right) , \qquad (4.11)$$

onde Ψ_i^{KS} é uma função de onda determinantal baseada nos orbitais monoeletrônicos de Kohn-Sham. Ou seja,

$$E_x[n] = W_x[n] \quad e \quad E_c[n] = T_c[n] + W_c[n].$$
 (4.12)

É importante notar que T_c é sempre positivo, $T_c = T - T_s > 0$. Essa afirmação decorre do princípio variacional de Rayleigh-Ritz, pois como vimos no capítulo 3, $\Psi[n]$ corresponde à função de onda antissimetrizada que minimiza o funcional universal $F_{HK} =$ $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$, enquanto que no formalismo não-interagente Kohn-Sham, $\Psi^{KS}[n]$ minimiza o valor esperado $\langle \Psi^{KS} | \hat{T} | \Psi^{KS} \rangle$. Portanto,

$$T_s[n] = \langle \Psi^{KS}[n] | \hat{T} | \Psi^{KS}[n] \rangle \le \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle = T[n].$$

$$(4.13)$$

Também podemos deduzir uma relação para a correlação, que corresponde à diferença entre a energia total exata e a energia total de um determinante Kohn-Sham $E_c = E_0 - E_0^{KS} < 0$. De modo análogo a T_s , na formulação de busca restrita, temos que

$$E_{c}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle - \langle \Psi^{KS}[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi^{KS}[n] \rangle , \qquad (4.14)$$

onde $\Psi[n]$ minimiza o valor esperado universal $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$, e $\Psi^{KS}[n]$ é uma função de onda determinantal que fornece a densidade n(r) e que minimiza $\langle \Psi^{KS} | \hat{T} | \Psi^{KS} \rangle$. Portanto, temos que $E_c < 0$.

Para a energia de troca, esta é definida como a diferença de energias devido à antissimetrização da função de onda de Hartree, $E_x = E_0^{KS} - E_0^H$. Fisicamente, o afastamento entre férmions de mesmo spin causa uma redução da repulsão Coulombiana, o que abaixa a energia total. Embora tanto o determinante de Kohn-Sham quanto o produto de Hartree minimizem o mesmo operador $(\hat{T} + \hat{U})$, a restrição de simetria não é suficiente para garantir a menor energia. No entanto, observando a definição da energia de troca em termos de orbitais e matriz densidade:

$$E_x[n] = -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}')\varphi_{j\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \qquad (4.15)$$

$$= -\frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{|\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \qquad (4.16)$$

temos que $E_x < 0$. Na Eq. 4.16, $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a matriz densidade de uma única partícula, definida como

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \,. \tag{4.17}$$

Como vimos na Eq. 4.12, a soma dos termos de correlação fornece $E_c = T_c + W_c$. Sendo $E_c < 0$ e $T_c > 0$, $W_c < 0$. Ou seja, a energia de troca e correlação Coulombiana $W_{xc} = E_x + W_c$ é negativa, assim como a energia de troca e correlação total $E_{xc} = E_x + E_c$. Estas duas energias, E_{xc} e W_{xc} , diferem apenas de $T_c > 0$, como vemos na Eq. 4.9. Portanto $E_{xc} \ge W_{xc}$. Este resultado pode ser conectado à inequação 4.5, fornecendo a seguinte sequência de desigualdades

$$E_{xc}[n] \ge W_{xc}[n] \ge -C_{LO} \ e^{2/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r \ .$$
 (4.18)

A versão do limite Lieb-Oxford para os efeitos de troca e correlação E_{xc} , componente aproximada pelos funcionais da densidade, corresponde apenas à desigualdade

$$E_{xc}[n] \ge -C_{LO} \ e^{2/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r \ .$$
 (4.19)

Apresentado o limite de Lieb-Oxford na DFT, passaremos aos resultados.

4.2 Análise para classes de sistemas

Conforme observado, o limite de Lieb-Oxford (Eq. 4.19) exibe a mesma dependência com a densidade de $n^{4/3}$ presente no funcional de troca LDA (Eq. 4.4), e pode ser reescrito como

$$E_{xc}[n] \ge \lambda_{LO} \ E_x^{LDA}[n] , \qquad (4.20)$$

onde $\lambda_{LO} = C_{LO}/A_x = 2.27$. O limite de Lieb-Oxford também pode ser descrito portanto, através da relação

$$\frac{E_{xc}[n]}{E_x^{LDA}[n]} \le \lambda_{LO} . \tag{4.21}$$

Para um sistema qualquer de densidades n, definimos a razão de energias da Eq. 4.21 como um funcional da densidade:

$$\lambda[n] = \frac{E_{xc}[n]}{E_x^{LDA}[n]} \le \lambda_{LO} , \qquad (4.22)$$

sendo que a desigualdade ao lado direito deve ser obedecida para qualquer densidade.

Nosso procedimento será quantificar os valores típicos de $\lambda[n]$ para o maior número de sistemas, verificando se o valor máximo λ_{LO} é um limite suficientemente estreito para $\lambda[n]$ físicos. Como célebres funcionais não-empíricos (PW91 (75), PBE (79), PBEsol (88), TPSS (92)) foram construídos utilizando o valor máximo λ_{LO} , a otimização desse vínculo tem uma motivação prática adicional, além da investigação do comportamento das energias de troca e correlação. Convém ressaltar que neste estudo trataremos apenas de E_{xc} exato. Poderíamos também definir uma razão $\tilde{\lambda}^{aprox}[n]$ para um funcional de E_{xc} aproximado, como B3LYP (95, 110) ou PBE (79), porém não focaremos no comportamento de uma particular aproximação, mas no *comportamento exato* de E_{xc} . Esse comportamento pode ser determinado com excelente precisão através de métodos de função de onda, como um cálculo de interação de configurações (CI) ou um cálculo de Monte Carlo Quântico (QMC). Como se trata de uma componente da energia de Coulomb, E_{xc} não é comumente obtida *per se*, mas em trabalhos metodológicos, alguns custosos computacionalmente.

Ou seja, para poder caracterizar $\lambda[n]$ fez-se necessária a busca na literatura por energias de troca e correlação de métodos de alta precisão, os quais consideramos para nossos objetivos, como resultados "exatos". Sempre que possível, confrontaremos resultados de fontes distintas.

4.2.1 Átomos

Calculamos $\lambda[n]$ para uma série de átomos, desde o hidrogênio ao argônio. A Tabela 4.1 apresenta os resultados separados em grupos, dependendo da fonte de E_{xc} .

Nas primeiras linhas, o dado xc exato do hidrogênio foi obtido pela aluna através do método *Optimized Effective Potential* - OEP, utilizando o programa *opmks*, desenvolvido por E. Engel. No método OEP, a integral de troca de Fock é tratada através de um procedimento autoconsistente e com tratamento orbital, de maneira que a troca obtida é a troca exata, EXX. No átomo de hidrogênio, a energia de correlação é zero^{*} portanto o método EXX-OEP automaticamente fornece o resultado correto: $E_{xc} = E_x$.

Embora o método EXX-OEP seja exato para o hidrogênio, não é possível calcular o resultado da troca LDA nessa densidade EXX-OEP (um procedimento pós-autoconsistente) com o *opmks*. Por isso, a energia E_x^{LDA} no hidrogênio foi calculada de forma autoconsistente, porém em duas densidades distintas, sem correlação, (primeira linha do H da Tabela 4.1) e

^{*} Essa propriedade é bastante simples. Para sistemas de um elétron, o valor esperado do operador de Coulomb é zero. Em termos de funcionais da densidade, na ocorrência de densidades de um elétron $n^{(1)}(\mathbf{r})$, isso implica que $(U_H[n^{(1)}] + E_x[n^{(1)}] + E_c[n^{(1)}] = 0)$. Podemos observar ainda que, para $n^{(1)}(\mathbf{r})$, o termo Hartree tem mesmo módulo da contribuição de troca, porém sinais opostos. Ou seja, $U_H[n^{(1)}] + E_x[n^{(1)}] = 0$, e a correlação tem de ser nula, $E_c[n^{(1)}] = 0$. A violação desse vínculo (através do surgimento de uma contribuição espúria de correlação em $n^{(1)}(\mathbf{r})$) é extremamente comum em funcionais aproximados, e é conhecida como erro de auto-interação.

Tabela 4.1 – Energia de troca e correlação, energia de troca LDA e o funcional $\lambda[n]$ para uma série de átomos de Z = 1 a 20. Observa-se uma tendência decrescente de $\lambda[n]$ com o crescimento do número atômico, e que os valores estão muito distantes do valor máximo $\lambda_{LO} = 2.27$. Todas as energias estão em unidades de Hartree.

átomo	$-E_{xc}(exato)$	$-E_x^{LDA}$	$\lambda[n]$
Н	0.312500	0.253246	1.23398
Н	0.312500	0.256426	1.21867
He	1.067	0.8830	1.208
Be	2.770	2.321	1.193
Ne	12.48	11.02	1.132
He	1.068	0.8617	1.239
Li	1.827	1.514	1.207
Be	2.772	2.290	1.210
В	3.870	3.247	1.192
С	5.210	4.430	1.176
Ν	6.780	5.857	1.158
0	8.430	7.300	1.155
F	10.320	8.999	1.147
Ne	12.490	10.967	1.1389
Na	14.440	12.729	1.1344
Mg	16.430	14.563	1.1282
AI	18.530	16.486	1.1240
Si	20.790	18.544	1.1211
Р	23.150	20.743	1.1160
S	25.620	22.950	1.1164
CI	28.190	25.305	1.1140
Ar	31.270	27.812	1.1243

com correlação da parametrização PW92 (64) (segunda linha)[†]. Ainda assim, a diferença entre os resultados é pequena, cerca de 1%, e evidencia que λ^H é o valor máximo dentre os átomos, bastante distante de λ_{LO} .

Podemos observar a tendência decrescente, conforme o aumento do número atômico, a partir do hidrogênio, que se estende até o cloro. As três linhas com os átomos de camada fechada (He, Be, Ne) são os únicos resultados onde encontramos dados atômicos de E_{xc} e E_x^{LDA} calculados na mesma densidade exata, proveniente de Monte Carlo quântico (QMC) (111).

[†] Não podemos determinar qual densidade se aproxima melhor da densidade exata. Se por um lado a remoção da correlação garante ($E_c = 0$), resultado desejável e correto, a energia de troca que se aproximou melhor de EXX foi a troca LDA com correlação. A energia total da LDA com correlação (-0.457078 Hartree) se aproximou melhor do resultado correto (-0.5 Hartree) do que a troca LDA (-0.478711 Hartree).

O restante da tabela foi obtido com dados da energia de troca e correlação da Ref. (112), que obtém densidades e energias a partir de dados de funções de onda CI - Interação de Configurações (113), através do método de Zhao, Morrison e Parr (ZMP) (114, 115). As energias de troca LDA foram obtidas no *opmks*, calculadas nas densidades autoconsistentes LDA(PW92).[‡]

Podemos visualizar alguns dos resultados da Tabela 4.1 no gráfico da Fig. 4.1, que exibe os dados QMC e CI-ZMP da Tabela 4.1, e um exemplo de resultado DFT com o funcional GGA BLYP (74, 110), adequado para resultados atômicos, devido à sua otimização de parâmetros. Também observa-se a diferença entre os resultados de λ do He, Be e Ne provenientes de QMC e da Ref. (112) e as flutuações que ocorrem no enxofre (S) e no argônio (Ar), que atribuímos a desvios do método empregado na obtenção de E_{xc} (114, 115). Assim, embora tenhamos empregado fontes distintas de energias e densidades, acreditamos que o comportamento relevante de λ não foi prejudicado, principalmente a distância dos valores típicos de $\lambda[n]$ atômicos ao limite máximo $\lambda_{LO} = 2.27$.

Na Fig. 4.1 acrescentamos dados de sistemas de dois elétrons, o átomo de Hooke, onde os elétrons são sujeitos a um potencial parabólico, e o átomo de He. Os resultados são para limites assintóticos para forte constante de acoplamento $(k \to \infty)$ e para um núcleo infinitamente pesado $(Z \to \infty)$. Ambos os valores pertencem à faixa de $\lambda \approx 1.17$, muito inferior ao valor do átomo de hélio com Z = 2, $\lambda \approx 1.21$. Esse resultado, juntamente com a tendência decrescente com Z, sugere que o maior confinamento provoca redução de $\lambda[n]$, aspecto que será melhor investigado na seção 4.2.3 sobre o átomo de Hooke.

A tendência sistemática exibida pelos dados sugerem que esse comportamento pode ser expresso por uma função simples em termos do número atômico Z. Faremos um ajuste a partir das seguinte observações: o valor correto do limite de $Z \rightarrow \infty$ é provavelmente $\lambda = 1$, pois assintoticamente os efeitos de troca dominam a correlação, e a troca LDA se

[‡] A utilização de energias $E_{xc}[n]$ e $E_x^{LDA}[n]$ em densidades distintas deve-se à escassez na literatura de dados calculados em uma mesma densidade, seja exata ou aproximada. Podemos analisar as consequências dessa abordagem observando os dados dos átomos de camada fechada (He, Be, Ne), na segunda parte da tabela (dados QMC) e na terceira parte (CI-ZMP). A diferença entre as *energias exatas* E_{xc} desses átomos é muito pequena, porém aumenta conforme Z cresce. Embora as diferenças da energia de troca LDA sejam maiores, em torno de 1 a 4%, conforme o aumento de Z a diferença entre os $\lambda[n]$ diminuem. Consideramos por fim, a utilização de densidades distintas em $\lambda[n]$ aceitável, pois é possível investigar o comportamento atômico como um todo.



Figura 4.1 – Gráfico de λ[n] em função do número total de elétrons. Os pontos ■ correspondem aos dados de Monte Carlo Quântico da Ref. (111); os símbolos × são resultados da Ref. (112), que emprega indiretamente dados CI; pontos em ○ representam os dados DFT do funcional BLYP (74, 110), calculado autoconsistentemente com o *opmks*, para fins de comparação. As duas linhas horizontais indicam limites assintóticos de sistemas de dois elétrons, o átomo de hélio (com um infinito número de prótons), e o átomo de Hooke, (dois elétrons de confinamento parabólico também infinito). Esses dois valores são próximos entre si porém bastante inferiores aos do átomo de hélio em Z = 2. A tendência decrescente é capturada corretamente pela função Z^{-1/3}, em verde, fit baseado nas potências que a teoria Thomas-Fermi prevê em átomos (116).

torna exata (117). Para Z finito, observamos que na teoria de Thomas-Fermi (116) todas as contribuições de energias são expandidas em potências de $Z^{1/3}$. Como o funcional $\lambda[n]$ é uma razão de energias, e o comportamento é decrescente, uma fórmula simples de agregar essas propriedades é

$$\lambda(Z) = A_1 + \frac{A_2}{Z^{1/3}},\tag{4.23}$$

onde A_1 é um parâmetro que permite a flutuação de $\lambda = 1$, pois os dados disponíveis não são exatos, e A_2 é um parâmetro que não pode ser determinado por considerações gerais. Essa regressão simples para os dados na Fig. 4.1 fornece $A_1^{QMC} = 1.03$ e $A_2^{QMC} = 0.231$; $A_1^{CI-ZMP} = 0.986$ e $A_2^{CI-ZMP} = 0.331$ (removemos apenas o dado do Ar, que tem menor confiabilidade); e $A_1^{BLYP} = 0.993$ e $A_2^{BLYP} = 0.313$. Esse último *fit*, do funcional BLYP é mostrado na Fig. 4.1 em verde, e evidencia o sucesso do ajuste proposto.

Embora a constante máxima $\lambda_{LO} = 2.27$ já tenha sofrido uma ligeira redução (para

 $\lambda_{CH} = 2.2149$, devido ao trabalho de Chan and Handy (14)), os valores da razão (4.21) em átomos mostraram-se muito distantes do valor máximo de Lieb e Oxford.

4.2.2 Íons

Na Tabela 4.2 apresentamos os dados de energias e do funcional $\lambda[n]$ para os íons H⁻, Be²⁺, Ne⁸⁺ e até Hg⁷⁸⁺, da Ref. (118), acrescentados ao átomo de He, em uma série isoeletrônica do hélio. Ambas as componentes de energia foram calculadas na mesma densidade exata obtida por Monte Carlo Quântico. Verifica-se novamente o decréscimo de λ com o aumento do número atômico e uma faixa de valores de λ iônicos semelhante à dos átomos.

Tabela 4.2 – $\lambda[n]$ em íons. Todas as componentes de energias estão em Hartrees e foram calculadas na Ref.(118), empregando densidades exatas.

íon	$-E_{xc}^{QMC}$	$-E_x^{LDA}(PW92)$	$\lambda[n]$
H^{-}	0.422893	0.337	1.25
He	1.066676	0.883	1.21
Be^{2+}	2.320902	1.957	1.186
Ne^{8+}	6.073176	5.173	1.174
Hg^{78+}	49.824467	42.699	1.1669
$Z \to \infty$			1.166

O limite de $Z \to \infty$ para a série isoeletrônica do hélio foi obtido por Laufer e Krieger (119), que calculam a razão $E_x^{LDA}/E_x = 0.8577$. Os autores afirmam que nesse limite de $Z \to \infty$, a contribuição da correlação é desprezível. Podemos então inverter o quociente das energias de troca obtendo

$$\lim_{Z \to \infty} \lambda \approx 1.166. \tag{4.24}$$

Embora os dados da Tabela 4.2 complementem e corroborem o que foi visto em átomos, trata-se apenas da série isoeletrônica do hélio. Para estender a análise a outras séries de íons, decidimos utilizar dados de energias de correlação das Refs. (113, 120), que obtêm
energias CI para muitos outros íons. No entanto, são disponibilizadas apenas as energias de correlação. Para poder analisar o comportamento geral $\lambda[n]$, adicionamos a E_c^{CI} energias de troca exatas E_x^{EXX} obtidas com o método OEP. Dessa forma, conseguimos ter um valor que se aproxima muito de E_{xc} exato. A Tabela 4.3 demonstra como esse procedimento fornece resultados semelhantes aos resultados de Monte Carlo Quântico (118) da Tabela 4.2.

Tabela 4.3 – Resultados de energia de troca exata EXX calculados com um programa atômico, energias de correlação CI da Ref.(120), e a soma dessas duas contribuições em E_{xc}^{EXX+CI} ,
muito próxima de E_{xc}^{QMC} da Ref.(118).

íon	E_x^{EXX}	E_c^{CI}	E_{xc}^{EXX+CI}	E_{xc}^{QMC}
He	-1.025769	-0.042044	-1.067813	-1.066676
Be^{2+}	-2.277068	-0.044267	-2.232801	-2.320902
Ne^{8+}	-6.027657	-0.045693	-6.07335	-6.073176

A Referência (113) disponibiliza 16 séries isoeletrônicas, totalizando 296 resultados de átomos e cátions. Embora seja atraente calcular todas essas séries, é importante observar que cada cálculo atômico de EXX, da forma que o programa atômico *opmks* foi desenvolvido, exige muito tempo, pois cada inserção dos dados do programa (nome do elemento, carga e preenchimento dos orbitais) é manual. Para evitar trabalhos exaustivos e possíveis erros de digitação, a aluna desenvolveu *scripts* em *bash* e *awk* para montar sistematicamente inputs, efetuar execução e também a extração das energias dos arquivos de saída, em formato de tabela.

Na Fig. 4.2 ilustramos algumas das séries isoeletrônicas (Be, Li, C e O) obtidas através dessa metodologia (EXX+CI), uma série de cátions monovalentes, e a série do He, utilizando E_c^{QMC} da Ref. (121). Incluímos, para comparação, os resultados de átomos, obtidos com E_{xc}^{CI-ZMP} (112). Os resultados de EXX-OEP e LDA calculados em suas densidades autoconsistentes, com correlação da parametrização Vosko-Wilk-Nusair (VWN) (62). Nota-se no gráfico que os maiores valores de $\lambda[n]$ são de séries de número de elétrons N menores, e que novamente $\lambda[n]$ diminui conforme aumentamos Z. Como cada série de cátions inicia a partir do seu átomo neutro, podemos supor que as próximas séries continuarão o decaimento, cada vez menos acentuado. Notem que o ordenamento entre as curvas não é sempre sistemático: como λ do átomo de berílio está mais acima, a série do Be (em +) posiciona-se entre a do He



Figura 4.2 – Resultados de λ[n] para diferentes séries isoeletrônicas: He (◊), Be (+), Li (○), C (◊), O (◊), e íons monovalentes (×). Os valores atômicos (■) são incluídos para comparação.

(◊) e do Li (◊). Este pode ser um efeito devido à distribuição de elétrons nos orbitais.

4.2.3 Átomo de Hooke

Consideremos agora um sistema de dois elétrons interagentes confinados por um potencial harmônico. Para determinados valores da constante de mola k que define esse confinamento, o estado fundamental desse sistema é exatamente solúvel (122, 123), o que o tornou importante tanto como um modelo pedagógico como um sistema-teste para métodos de química quântica (119, 124–128).

O Hamiltoniano do átomo de Hooke é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{2}k(r_1^2 + r_2^2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$
(4.25)



Figura 4.3 – Ilustração comparando o átomo de He e o átomo de Hooke, ou Harmonium. O átomo de Hooke (à direita) corresponde a um átomo de hélio artificial, onde o potencial de interação Coulombiano elétron-núcleo é substituído por um potencial harmônico, o que permite a obtenção de soluções analíticas de um problema interagente.

Inicialmente determinaremos um valor aproximado para o limite de $k \rightarrow \infty$. Novamente determinaremos a razão de energias da Eq. 4.22,

$$\lambda[n] = \frac{E_x[n]}{E_x^{LDA}[n]} + \frac{E_c[n]}{E_x^{LDA}[n]}.$$
(4.26)

Energias de troca exatas e LDA para o átomo de Hooke, ambas calculadas nas densidades exatas, são disponibilizadas no trabalho de Laufer and Krieger (119). Nesse estudo é demonstrado numericamente que a energia de troca LDA calculada na densidade exata corresponde a aproximadamente 85.5% da energia de troca exata do átomo de Hooke, forte constante de acoplamento. Portanto,

$$\frac{E_x^{LDA}}{E_x} \approx 0.855. \tag{4.27}$$

Os autores da Ref. (119) demonstram ainda que a energia de correlação do átomo de Hooke corresponde a uma pequena fração da energia de troca (algumas porcentagens), resultado corroborado pela Ref. (122). Por essa razão, ao desconsiderar o termo de correlação na Eq. (4.26), obtemos

$$\lim_{k \to \infty} \lambda^{Hooke} \approx 1.17, \tag{4.28}$$

muito próximo ao valor de átomos, como visto no gráfico da Fig.4.1 da seção 4.2.1. Também obtivemos valores de λ para $k_1 \approx 3.6 \times 10^{-6}$ e $k_2 = 0.25$ (122, 129). A Tab. 4.4 exibe os resultados encontrados.

Tabela 4.4 – Cálculo de $\lambda[n]$ para o átomo de Hooke com parâmetros de confinamento $k_1 \approx 3.6 \times 10^{-6}$, $k_2 = 0.25$ e $k \to \infty$. Os dados de k_1 e k_2 foram retirados da Ref.(129), sendo que para k_2 também incluímos dados de E_{xc} de uma outra fonte (122). Todas as energias estão em unidades de Hartree e foram calculadas nas densidades exatas.

-			
	E_{xc}	E_x^{LDA}	λ^{Hooke}
k_1	-0.0259	-0.0174	1.489
k_2	-0.5536	-0.4410	1.255
k_2	-0.5553	-0.4410	1.259
$k \to \infty$			1.17

Podemos ilustrar a análise que realizamos ao longo desses diferentes sistemas através de um eixo vertical correspondente aos possíveis valores de $\lambda[n]$, onde o valor máximo para a constante de Lieb-Oxford, $\lambda_{LO} = 2.27$ constitui um teto. A Fig.4.4(a) exibe essa idéia, e ao lado direito, apresentamos os resultados da Tabela 4.4. O intervalo hachurado compreende os limites de $k \to 0$ e $k \to \infty$. Novamente, todos os valores de λ no átomo de Hooke se mostram muito distantes do valor limite λ_{LO} .



Figura 4.4 – (a) Ilustração da pergunta que tentamos responder ao caracterizar $\lambda[n]$, o quão distante esses valores estão do teto, λ_{LO} . (b) Resultados de $\lambda[n]$ para o *toy model*, átomo de Hooke. O intervalo hachurado compreende os limites de $k \rightarrow 0$ e $k \rightarrow \infty$, ou seja, os dois extremos físicos: dois elétrons muito fracamente e muito fortemente ligados.

4.2.4 Pequenas moléculas

Até o momento, os sistemas atômicos revelaram resultados de $\lambda[n]$ muito distantes do valor máximo λ_{LO} . Além disso, encontramos comportamentos interessantes com o número atômico Z e número de elétrons N. Para moléculas temos dificuldade ainda maiores no acesso a dados exatos, portanto nos restringiremos a pequenas moléculas como dímeros, hidretos, e pequenos hidrocarbonetos, calculados preferencialmente através de Monte Carlo Quântico (QMC).

Avaliamos inicialmente os dados da Ref. (130), onde são apresentados resultados de E_{xc} obtidos por um método que combina Monte Carlo Variacional (VMC) à técnica de integração de constante de acoplamento (conexão adiabática) (131). São disponibilizados energias E_{xc} e E_x^{LDA} apenas para três hidrocarbonetos e uma molécula de silício, calculados em geometrias experimentais. Como podemos observar na Tabela 4.5, todos os valores moleculares de λ se encontram também abaixo do limite λ_{LO} , aparentemente crescendo com o aumento do número total de elétrons, ou da massa molar.

Tabela 4.5 – Energias (em Hartrees) e os valores de λ calculados para quatro moléculas: alguns
pequenos hidrocarbonetos (etino, eteno e etano), e Si2 (130). As energias foram cal-
culadas nas densidades de troca e correlação próprias de cada funcional.

	$-E_{xc}^{VMC}$	$-E_x^{LDA(PW92)}$	$\lambda[n]$
C_2H_2	3.840	3.428	1.120
C_2H_4	4.606	4.110	1.121
C_2H_6	5.367	4.760	1.128
Si_2	2.028	1.762	1.151

Embora os resultados de $\lambda[n]$ da Tabela 4.5 estejam de acordo com a faixa de valores obtidos em átomos, as energias de troca e correlação da Ref. (130) superestimam valores na literatura (132, 133), o que possivelmente deve-se ao uso de pseudoátomos e pseudopotenciais ou à forma como as densidades de energia de troca e correlação foram obtidas, via transformada de Fourier (130). De modo geral, resultados relativos estão de acordo com o esperado, porém os valores de energias *xc* deste método VMC+constante de acoplamento não são satisfatórios.

Além da vertente variacional do método Monte Carlo Quântico, há o denominado Monte Carlo de Difusão (DMC), que resolve uma equação de Schrödinger dependente do tempo com propagação por tempos imaginários até a convergência para o estado fundamental, e que recupera cerca de $\approx 95\%$ da energia de correlação experimental (134–136). As referências (135) e (134) apresentam resultados muito precisos de energias de correlação $E_c^{DMC}[n]$ obtidas com funções de onda otimizadas com a aproximação de nós fixos (FN-DMC, *Fixed-Node Diffusion Monte Carlo*) para uma série de pequenas moléculas[§].

As energias de correlação das moléculas do primeiro período foram obtidas de cálculos FN-DMC da Ref. (134) (LiH, BeH, BH, CH, NH, OH, FH), Ref. (135) (Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂) e Ref. (136) (H₂). Essas energias de correlação de referência são somadas à energia de troca Hartree-Fock: $\lambda[n] = (E_x^{Fock} + E_c)/E_x^{LDA}$, pois o método OEP para obtenção de energias de troca exata DFT não está disponível no *Gaussian03* (137). Os cálculos Hartree-Fock e LDA foram realizados nas geometrias indicadas pelas referências das energias de correlação. As funções de base quando especificadas, foram determinadas de acordo com as referências; no caso de dímeros e hidretos do primeiro período, no entanto, utilizamos uma base Gaussiana 6-311G+(3df,2p), pois as referências (134, 135) empregam bases otimizadas não-disponíveis no *Gaussian03*. Para energias de correlação experimentais (138, 139) utilizamos a base cc-pvTZ.

A partir destes dados podemos observar a mesma tendência decrescente de λ vista em íons, ilustrado na Fig. 4.5, com a diferença que em moléculas graficamos λ contra o número

[§] É importante ressaltar a abrangência da busca na literatura realizada e a dificuldade de se obter energias de correlação de altíssima precisão dentro das exigências estabelecidas. A partir da quantidade de artigos armazenados e descartados, estimamos que tenhamos vasculhado da ordem de centenas de referências, incluindo outros métodos de química quântica. A maioria dos artigos não reporta E_c , mas dados de energias totais, energias de atomização ou geometrias. E embora haja boas energias totais obtidas com CI truncado, conglomerado acoplado CCSD(T), ou Monte Carlo Variacional, a energia de correlação é frequentemente subestimada (variando de 50 a 90% da energia de correlação experimental). Muitos trabalhos fazem uso de uma função de base insuficiente ou realizam cálculos do tipo frozen-core (incluindo apenas elétrons de valência). Por outro lado, mesmo diante de boas energias de correlação, descartamos muitos trabalhos de-vido à falta de informações sobre as condições em que os dados foram obtidos, como a função de base, e a geometria. Consideramos o fornecimento da geometria molecular fundamental para os calcular a energias E_x^{LDA} adequadamente. Todo esse *benchmark* auxiliou-nos na fase seguinte do projeto, nos testes do funcional hiper-GGA de correlação.

de elétrons N. Para confirmar essa tendência em moléculas diatômicas do segundo período, utilizamos uma terceira fonte de energias de correlação, porém menos confiáveis. Estas são obtidas de modo indireto, a partir de energias de dissociação experimentais (138, 139).



Figura 4.5 – Resultados do cálculo da razão Lieb-Oxford para moléculas diatômicas do primeiro e segundo período.

As referências (138, 139) fornecem energias de correlação "experimentais" de muitas pequenas moléculas, dentre as quais selecionamos algumas outras séries, ilustradas na Na Fig. 4.6. O comportamento crescente nas séries de hidrocarbonetos e hidretos de silício demonstra que a tendência com o aumento da massa molecular não necessariamente corresponde a menores valores de $\lambda[n]$. No caso da sequência de moléculas de silício (SiH, SiH₂, SiH₃, SiH₄), podemos entender que a adição de hidrogênios torna a distribuição eletrônica mais distribuída espacialmente, de uma molécula linear, SiH, até a configuração tetraédrica no SiH₄. Nesse sentido, a tendência crescente está de acordo com o que vimos anteriormente, ou seja, λ reflete propriedades da correlação e distribuição eletrônica, pois embora a substituição de um átomo por outro mais massivo em geral faça λ diminuir, a inserção de átomos (como o hidrogênio que é o mais leve) pode fazer λ aumentar – possivelmente devido a distribuições eletrônicas menos densas.

É possível ainda analisar a variação de λ com a distância entre os núcleos em uma molécula diatômica, como a molécula de H₂, que corresponde a um sistema muito leve,



Figura 4.6 – Resultados do cálculo da razão Lieb-Oxford para diferentes séries de pequenas moléculas, óxidos, hidrocarbonetos, hidretos de silício e os novamente os hidretos do primeiro período, para comparação. Diferentes tendências podem ser observadas com o número de elétrons, tanto decrescentes quanto crescentes, com diferentes inclinações. O comportamento de λ reflete propriedades da distribuição eletrônica, se são mais ou menos densas. Tipicamente a substituição de um átomo por outro mais massivo diminui λ, porém a adição de hidrogênios pode aumentar λ, devido à formação de estruturas moleculares menos compactas.

utilizando dados de Baerends *et al.* (140). Na distância de eqüilíbrio ($R_e = 1.401 \text{ a.u.}$), $\lambda = 1.230$, e para uma distância muito maior, $R_e = 5.0$ a.u., obtemos $\lambda = 1.409$. Esse resultado está de acordo com o comportamento visto no átomo de Hooke, também um sistema de dois elétrons, embora o potencial confinante seja diferente. Para o H₂, o estiramento da ligação provoca, em módulo, uma redução da energia de troca, e um aumento maior da energia de correlação (no caso, Coulombiana, W_c) (140, 141), e consequentemente um quociente E_{xc}/E_x^{LDA} superior aos valores típicos.

Podemos então entender o parâmetro λ como o peso da troca LDA relativa à energia de troca e correlação exata (quanto menor $|E_x^{LDA}[n]|$ relativo à $|E_{xc}[n]|$, maior será λ). Para distribuições de densidades mais compactas, a troca LDA descreve melhor os efeitos xcdevido à maior uniformidade espacial, e a razão tende a um. Para sistemas com distribuições de densidades rarefeitas, a troca LDA não é capaz de descrever os fortes efeitos de correlação, e λ aumenta, aproximando-se do valor máximo $\lambda_{LO} = 2.27$, embora em átomos e moléculas o maior valor verificado seja em torno de $\lambda \approx 1.5$. Este também difere do valor conjecturado por Lieb para a constante máxima otimizada, a constante do funcional de Slater-Dirac, corresponde a $\lambda_{\text{Slater-Dirac}} = 1$.

Na seção seguinte consideraremos outra importante classe de sistemas, o líquido de elétrons.

4.2.5 Líquido de elétrons

Para o líquido de elétrons homogêneo (HEL, homogeneous electron liquid), a distribuição de densidades é uniforme espacialmente, $n(\mathbf{r}) = \bar{n}$, onde \bar{n} é uma constante, e o funcional LDA fornece o resultado exato, por construção. Em qualquer ponto do sistema a densidade de energia é constante, de modo que podemos escrever a razão de energias em termos das densidades de energias por partícula do líquido de elétrons homogêneo:

$$\lambda^{HEL}(r_s) = \frac{e_x(r_s) + e_c(r_s)}{e_x(r_s)} = 1 + \frac{e_c(r_s)}{e_x(r_s)}, \qquad (4.29)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz, definido em termos da densidade como $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$. Como vimos na seção 3.2.1, a densidade de energia de troca exata é dada pela Eq. 3.33, e para a correlação há uma variedade de parametrizações. Através destas expressões poderemos analisar o comportamento de $\lambda(r_s)$ variando r_s , ou equivalentemente, a densidade.

Primeiramente observemos que no limite de $r_s \rightarrow 0$, o regime de alta densidade do líquido de elétrons, a contribuição de correlação é constante (Eq. 3.34), praticamente desprezível diante dos efeitos de troca. Fisicamente, ao reduzirmos as distâncias entre os elétrons, o princípio de Pauli atua violentamente impedindo a superposição dos elétrons de mesmo spin, como vemos na dependência da energia de troca r_s^{-1} (Eq. 3.33). No regime de altas densidades, portanto, podemos desprezar o quociente $e_c(r_s)/e_x(r_s)$ na Eq. 4.29:

$$\lim_{r_s \to 0} \lambda^{HEL} \to 1.$$
(4.30)

No limite oposto, $r_s \to \infty$, de baixas densidades, é possível expandir a densidade de energia de correlação em potências de r_s^{-1} :

$$\lim_{r_s \to \infty} e_c(r_s) = -\frac{d_0}{r_s} + \dots,$$
(4.31)

condição para a qual consideraremos a excelente estimativa da Ref.(64), $d_0 = 0.43776$, como exata. Substituindo as densidades de correlação (Eq. 4.31) e troca (Eq. 3.33), na expressão de $\lambda(r_s)$, calculamos o limite do líquido de elétrons λ^{EL} para baixas densidades:

$$\lim_{r_s \to \infty} \lambda^{HEL} = 1 + \frac{e_c(r_s)}{e_x(r_s)} = 1 + \frac{-d_0/r_s}{-\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}/r_s} = 1.9555 \equiv \lambda^{EL} \,. \tag{4.32}$$

Diante desse limite máximo de $\lambda(r_s)$ para o líquido de elétrons, λ^{EL} , verificamos quais parametrizações de energia de correlação na literatura violam ou satisfazem esse valor. Diferentes parametrizações da energia de correlação foram consideradas: a parametrização de Wigner (W) (52, 53), Brual-Rothstein (BR) (58), Gunnarsson-Lundqvist (GL) (59), Vosko, Wilk e Nusair (VWN) (62), Perdew e Zunger (PZ81) (63), Perdew e Wang (PW92) (64), Endo-Horiuchi-Takada-Yasuhara (EHTY) (142), e uma estimativa eletrostática feita por Perdew e Kurth (143), que realiza um cálculo clássico da energia de uma cela neutra esférica. A Tabela 4.6 exibe os valores obtidos.

Na Tabela 4.6 distinguimos alguns grupos de resultados. Dentre as parametrizações mais antigas, W, BR, GL, vBH, apenas a parametrização de Wigner concorda com λ^{EL} , o que é coerente com sua construção, que interpola entre os limites de alta e baixa densidade (52, 53). BR foi desenvolvida para fornecer a energia de correlação exata do átomo de hélio, e talvez por essa razão, o valor obtido para o parâmetro λ se assemelhe mais aos valores da séries de átomos de camadas fechadas. GL e vBH têm a mesma forma funcional, e seus parâmetros

Funcional	d_0	$\lambda(r_s \to \infty)$
W	0.44000	1.9604
BR	0.02890	1.0631
GL	0.28472	1.6214
vBH	0.56700	2.2375
VWN	0.41433	1.9043
PZ81	0.42681	1.9316
PW92	0.43352	1.9462
EHTY	1.1189	∞
Estim. eletr.	0.90000	2.9644
d_0 exato	0.43776	1.9555

Tabela 4.6 – Coeficientes $d_0 \in \lambda$ para diferentes parametrizações da energia de correlação da literatura, considerando o limite de baixas densidades.

são provenientes de técnicas de muitos corpos para o líquido de elétrons. As parametrizações mais precisas são baseadas em dados de Monte Carlo Quântico: VWN, PZ81 e PW92, e todas estão de acordo com o valor exato λ^{EL} . Apenas EHTY e a estimativa eletrostática não satisfazem λ^{EL} e inclusive violam o limite Lieb-Oxford; o resultado de EHTY é esperado, pois esta parametrização foi desenvolvida especialmente para o regime de altas densidades (142).

Dentre as três parametrizações que satisfazem λ^{EL} , selecionamos PW92 para investigar seu comportamento como um todo ao longo de toda a faixa de densidades. A Fig. 4.7 ilustra comportamento de $\lambda^{PW92}(r_s)$ para densidades intermediárias do líquido de elétrons homogêneo, diante do valor máximo λ^{LO} , o valor otimizado de Chan-Handy, λ^{CH} , e o limite de baixas densidade λ^{EL} . A mudança na linha preenchida para pontilhada em $\lambda^{PW92}(r_s)$ destaca a transição de fase do cristal de Wigner ($r_s \approx 65$). Na linha horizontal tracejada ilustramos um resultado do cristal de silício calculado por Monte Carlo de Difusão (DMC) (144), para o qual $\lambda^{Si bulk} = 1.201$. Este resultado é coerente com a faixa de densidades metálicas, que exibem tipicamente valores de $r_s \approx (2 ... 6)$, correspondentes a $\lambda \approx (1.19, ..., 1.33)$. O resultado de *bulk* de silício também concorda com os valores de λ atômicos e moleculares observados.



Figura 4.7 – Parâmetro λ para o líquido de elétrons. O valor de $\lambda_{Si \ bulk}$ está dentro da faixa metálica e, novamente, distante do limite máximo LO.

4.3 Síntese dos resultados e discussão

Neste capítulo realizamos um estudo sobre o comportamento da energia de troca e correlação dentro do intervalo permitido pelo limite inferior de Lieb-Oxford, cuja forma funcional corresponde à aproximação de troca local. Para uma dada densidade, caracterizamos o quão distante $E_{xc}[n]$ está do limite através do funcional $\lambda[n] = E_{xc}[n]/E_x^{LDA}[n]$.

Para quantificar $\lambda[n]$, obtivemos energias exatas de correlação/troca e correlação na literatura. Para alguns sistemas foi necessário obter energias de troca LDA, energias de troca Hartree-Fock ou energias de troca exata (EXX) através de programas de cálculo atômico e molecular, como o *Gaussian03* ou o *opmks*. Deste modo foi possível obter um panorama muito detalhado da faixa de variação de $\lambda[n]$ em diversas classes de sistemas, atômicos, moleculares e modelos, o átomo de Hooke e líquido de elétrons, apresentado na Fig. 4.8. Na Fig. 4.8 graficamos o mapeamento de $\lambda[n]$ em átomos, íons, no átomo de Hooke, moléculas e em sólidos. Na maioria dos sistemas, o parâmetro λ calculado mostrou-se muito abaixo do valor máximo obtido por Lieb e Oxford $\lambda_{LO} = 2.27$, para átomos, moléculas e um sólido, tipicamente cerca de 50% do valor máximo, ao redor da faixa $\lambda = [1.11, 1.25]$. Convém notar que os maiores valores obtidos (limite de $k \rightarrow 0$ no átomo de Hooke, e de $r_s \rightarrow \infty$ no líquido de elétrons) correspondem a sistemas pouco realistas, regimes extremos de Hamiltonianos modelos. A tendência observada ao longo de cada classe de sistemas corresponde a um comportamento decrescente de λ com o aumento do peso atômico e molecular, ou com a compactação da distribuição de densidades. A distribuição de densidades e a estrutura orbital têm efeitos importantes, como vimos nas alterações da série isoeletrônica do berílio e nas séries de hidretos de silício e carbono. O aumento de λ , no caso do esticamento da molécula de H₂, deve-se ao aumento (em módulo) da energia de de correlação Coulombiana W_c .



Figura 4.8 – Síntese dos cálculos de λ em diversos sistemas.

A discrepância entre os valores empíricos e o limite matemático do parâmetro Lieb-Oxford poderia estar relacionado à forma como o vínculo Lieb-Oxford foi considerado, nos efeitos E_{xc} e não W_{xc} . O limite original foi deduzido a partir do valor esperado do operador Coulombiano, e portanto diz respeito aos efeitos de troca e correlação do termo de Coulomb, W_{xc} . Este termo não inclui a energia cinética de correlação, $T_c = T - T_s \ge 0$, que contribui para E_{xc} ; portanto temos que, $E_{xc} \ge W_{xc}$ e o funcional $\lambda[n] = E_{xc}[n]/E_x^{LDA}[n]$ estudado é menor do que o funcional

$$\lambda_W[n] = \frac{W_{xc}[n]}{E_x^{LDA}[n]} . \tag{4.33}$$

Se o efeito de T_c fosse significativo, isto poderia explicar a enorme separação entre os valores de $\lambda[n]$ e λ_{LO} . Embora sejam limitados os trabalhos que disponibilizam a componente T_c separadamente de W_{xc} , obtivemos dados de alguns átomos, íons e pequenas moléculas (111, 121, 140, 141). No entanto, os resultados evidenciam que $\lambda_W[n]$ é apenas cerca de 10% maior que $\lambda[n]$, um desvio demasiado modesto frente à diferença observada, que portanto deve ser considerada uma propriedade da energia de correlação, W_c . Quanto mais correlacionado o sistema, mais próximo do limite inferior. Convém relembrar as propriedades das energias E_x , E_c , T_c e W_{xc} (seção 4.1.3), que podem ser sintetizadas na seguinte sequência de inequações

$$0 \ge E_x[n] \ge E_{xc}[n] \ge W_{xc}[n] \ge \lambda_{LO} E_x^{LDA}[n].$$

$$(4.34)$$

Na Fig. 4.8 identificamos um extremo em $\lambda \approx 1$, onde podemos afirmar a troca LDA aproxima bem a energia de troca e correlação exata ($\lambda = (E_x + E_c)/E_x^{LDA}$), e a energia de troca é mais expressiva do que a energia de correlação. Isto sugere que a distribuição de densidades seja mais uniforme e densa, como vimos na análise do líquido de elétrons (regime de altas densidades). Em direção à outra extremidade temos uma variedade de sistemas físicos (átomos, moléculas), o limite de baixas densidades do líquido de elétrons, até o limite de Lieb-Oxford $\lambda = \lambda_{LO}$. Ou seja, a Fig. 4.8 ilustra a sequência de desigualdades da Eq. 4.34 para densidades realistas. A análise de cada classe de sistema fornece informações adicionais sobre o comportamento de E_{xc} , W_{xc} e W_c , que são essenciais para a compreensão da física de muitos corpos via DFT.

No Capítulo 6 partiremos da Eq. 4.34 em direção à construção de um funcional orbital hiper-GGA de correlação, de modo a capturar a física de átomos e moléculas utilizando o vínculo de Lieb-Oxford e os vínculos do líquido de elétrons. A abordagem proposta apresenta vantagens em relação à construção de funcionais hiper-GGA, em particular, a partir da conexão adiabática: a forma do vínculo de Lieb-Oxford.

5 Redução do limite Lieb-Oxford em funcionais semilocais

"Não basta saber, é preciso também aplicar não basta querer, é preciso também fazer"

Goethe



Como vimos no capítulo anterior, a energia de troca e correlação E_{xc} é delimitada por um limiar superior, zero, e um limite inferior, a condição de Lieb-Oxford, cuja forma funcional é a mesma da troca local. Embora a constante de Lieb-Oxford já tenha sofrido diversas otimizações rigorosas e numéricas, a análise que realizamos mostra que seu valor ainda está muito distante dos valores típicos de átomos, moléculas e sólidos. Como importantes funcionais (GGA e meta-GGA) consideram esse vínculo, dedicamos este capítulo à compreensão de como a redução do valor dessa constante afetaria a performance de funcionais aproximados em uso. Como laboratório teórico, escolhemos a família de funcionais Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), base para muitos funcionais não-empíricos. Inicialmente apresentaremos como este vínculo é satisfeito nos funcionais aproximados, e propostas de modificação de PBE, que incluem não só a redução da constante, mas também a inserção do número total de partículas N. Em seguida realizaremos testes dos funcionais modificados para diversas propriedades energéticas e estruturais, em sistemas localizados e estendidos, com ligações iônicas, covalentes e interações van der Waals. A partir desses conhecimentos, podemos apontar alternativas e limitações dos principais funcionais não-empíricos em uso.

5.1 Introdução

5.1.1 Funcionais aproximados diante do limite de Lieb-Oxford

Muitos funcionais aproximados, como vimos no capítulo 3, consideraram propriedades exatas de E_{xc} em sua forma funcional, tais como limites assintóticos, relações de escalonamento, regras de soma e desigualdades. O limite inferior de Lieb-Oxford (13)

$$E_{xc}[n] \ge \lambda_{LO} \ E_x^{LDA}[n] , \qquad (5.1)$$

onde $\lambda_{LO} = 2.27$, foi desenvolvido no final da década de 70 e início dos anos 80, paralelamente à construção de funcionais LDA, GEA e GGA. Porém foi apenas em 1989 que Jones e Gunnarsson (145) ressaltam a importância das desigualdades deduzidas por Lieb e colaboradores como ferramenta de teste e refinamento de funcionais.

A aproximação local da densidade (LDA) satisfaz 5.1 para a troca, muito simples de se verificar, e também para troca e correlação. No capítulo anterior, analisamos o comportamento da razão $\lambda(n) = (e_x(n) + e_c(n))/e_x(n)$ para uma dada parametrização da densidade de energia de troca por partícula $e_c(n)$, e obtivemos também que $\lambda(n)$ exato é limitado superiormente pelo limite de baixas densidades do líquido de elétrons $\lambda_{EL} = 1.9555$.

Reescrevendo o funcional xc LDA em termos da razão $\lambda(n)$ e o limiar Lieb-Oxford em termos da densidade e_x , é válida a desigualdade^{*}

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \, e_x(n)\lambda(n) \quad \ge \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \, e_x(n)\lambda_{LO} = \lambda_{LO} \, E_x^{LDA}[n] \,, \qquad (5.2)$$

^{*} Nas equações seguintes, para maior legibilidade adotaremos o sistema de unidades atômicas ($\hbar = 1, m = 1, e = 1$).

para qualquer densidade, pois $\lambda(n)$ é limitado por $\lambda_{EL} < \lambda_{LO}$. Ou seja, o funcional LDA satisfaz a condição de Lieb-Oxford.

A aproximação de expansão de gradientes (GEA) não é baseada em um sistema físico, e como vimos na seção 3.2.2, apresenta violações de regras de soma, podendo fornecer energias de correlação positivas. Embora a GEA seja adequada para descrição de distribuições que variam muito lentamente ($0 \le s \le 1$), a aproximação é de ordem s^2 , e na troca, viola localmente o limite Lieb-Oxford para $s \approx 3.2$:

$$E_x^{GEA}[n] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \, e_x(n)(1+\mu s^2) \,, \tag{5.3}$$

onde o gradiente reduzido s = foi definido na Eq. 3.41, e $\mu = \mu^{GE} = 10/81$ (68, 69). Reescreveremos o funcional GEA de correlação, Eq. 3.43, para que se assemelhe à GEA de troca:

$$E_c^{GEA}[n] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \left(e_c(n) + \beta(n)t^2 \right), \qquad (5.4)$$

$$= \int d^3 r \, n(\mathbf{r}) \, e_x(n) \left(\lambda(n) + \frac{\beta(n)t^2}{e_x(n)}\right) \,, \tag{5.5}$$

$$= \int d^3 r \, n(\mathbf{r}) \, e_x(n) \left(1 + \frac{\beta^{GE} t^2}{e_x(n)} \right) \,, \tag{5.6}$$

onde na última passagem, $\beta(n) = \beta^{GE} = 0.066725$ foi obtido por Ma e Brueckner (70) no limite de altas densidades, onde $\lambda(n) \rightarrow 1$. O gradiente reduzido t é definido na Eq. 3.42. No funcional E_{xc}^{GEA} , as duas contribuições de gradientes têm sinais opostos, que resultam em uma constante (= 2) somada a um termo $\propto -s^2$, o que evita a violação do limite.

No caso das aproximações generalizadas de gradientes (GGAs), como vimos na seção 3.2.3, estas são frequentemente expressas através dos denominados fatores de intensificação (*enhancement factors*), funções analíticas que multiplicam a densidade de energia local, proporcional a $n^{4/3}$:

$$E_{xc}[n] = -A_x \int d^3r \ n^{4/3}(\mathbf{r}) F_{xc}(s) \,. \tag{5.7}$$

Em 1991, a aproximação generalizada de gradientes (GGA) de Perdew e Wang (PW91)

(75, 76) insere uma potência em s^4 no denominador do fator de intensificação da troca F_x^{PW91} , de modo que para $s \to \infty$, $F_x^{PW91} \to s^{-1/2}$ satisfazendo a desigualdade obtida por Perdew e Levy (146)

$$\lim_{s \to \infty} s^{1/2} F_x(r_s, s) < \infty \,. \tag{5.8}$$

Embora F_x^{PW91} não satisfaça o comportamento assintótico da densidade de energia de troca de sistemas finitos, proporcional a -1/r (74), o decaimento assintótico de F_x^{PW91} evita a violação do limite Lieb-Oxford na troca. Como vimos na troca GEA, a violação local (no integrando da Eq. 5.31) necessariamente conduz à violação global, de $E_{xc}[n]$. A forma de F_x^{PW91} é crescente com s, apresenta um máximo aproximadamente em s = 3.8, e decresce assintoticamente com $s^{-1/2}$. Para a correlação, PW91 foi construído de modo que a energia de correlação seja zero no limite $t \to \infty$, através da inserção de um outro parâmetro reduzido de *cutoff*, em termos da escala de blindagem de Thomas-Fermi (77).

Notemos ainda que muitas GGAs *violam* a condição de Lieb-Oxford, sejam mais antigas (p.ex. LM83 (147), PW86 (72)), recentes (p.ex.: revPBE (84), AM05 (90)), ou até muito populares e bem-sucedidas como a GGA BLYP (74, 110) (e o híbrido B3LYP (95, 110)). Gráficos dos fatores de *enhancement* de troca e correlação de diferentes funcionais podem ser consultados nas referências (148) e (149). A GGA PBE (79), no entanto, é um dos poucos funcionais a implementar este vínculo explicitamente em sua forma funcional, através da fixação de um dos seus parâmetros. Muitos funcionais além-GGA como PKZB e TPSS são versões aninhadas (em inglês, *nested*) do PBE, sem mencionar a família de funcionais GGA que decorre dessa eficiente forma funcional (*e.g.*, RPBE (85), Wu-Cohen (86), SOGGA (87), PBEsol (88), PBE(β,μ) (89)).

Em 1996, a construção intrincada de PW91 foi reformulada por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (79), que propuseram formas mais simplificadas para F_x^{PBE} (Eq. 3.49) e H_c^{PBE} (Eq. 3.51). H_c^{PBE} foi construído para cancelar e_c em $t \to \infty$ (anulando a contribuição de correlação para preservar a regra de soma de E_c (79)), sendo que no limite $t \to \infty$, obtivemos $H_c^{PBE} \to t^{-4}$. Definindo-se um fator de intensificação para correlação, conforme a Eq. 5.31, obtemos o mesmo comportamento assintótico para $F_c^{PBE}(s)$, ou seja, a correlação PBE satisfaz o limite Lieb-Oxford. Na troca, no entanto, embora a forma de F_x^{PBE} tenha sido construída para reproduzir o comportamento de F_x^{PW91} entre 0 < s < 3, estas duas GGAs diferem enormemente no limite de $s \to \infty$, onde $F_x \to s^{-1/2}$ e $F_x^{PBE} \to$ constante.

O funcional de troca da GGA PBE tem a forma

$$E_x^{PBE}[n] = -A_x \int d^3r \ n^{4/3}(\mathbf{r}) F_x^{PBE}(s) \,, \tag{5.9}$$

onde do fator de intensificação é definido como

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa},$$
 (5.10)

em função dos gradientes reduzidos s, do parâmetro $\mu = \pi^2 \beta^{GE}/3 = 0.21951$, escolhido para recuperar a resposta linear LDA do modelo de jélio (57, 79), como visto na seção 3.2.3. κ corresponde ao parâmetro que determina a satisfação *local* do limite Lieb-Oxford:

$$F_x(s) \le \lambda_{LO} \,. \tag{5.11}$$

Para determinar κ maximiza-se o lado esquerdo da desigualdade acima. Convém ressaltar que as expressões apresentadas são para sistemas não-polarizados em *spin*. A relação de escalonamento em *spin* da troca é dada por (150)

$$E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = (E_x[2n_{\uparrow}] + E_x[2n_{\downarrow}])/2, \qquad (5.12)$$

que pode ser rescrita em termos da polarização relativa $\zeta = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}), E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = E_x[n] \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right]/2$. Para um sistema totalmente polarizado ($\zeta = 1$), temos o escalonamento correspondente de F_x (79)

$$F_x(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3}).$$
 (5.13)

Retornando à inequação 5.11, considera-se a situação spin-polarizada, que maximiza

 F_x , ou seja, $2^{1/3}F_x(s) \leq \lambda_{LO}$, onde a Ref.(79) considera $\lambda_{LO} = 2.273^{\dagger}$. Portanto:

$$F_x(s) \le \frac{\lambda_{LO}}{2^{1/3}} = 1.804.$$
 (5.14)

A expressão de $F_x^{PBE}(s)$ da Eq. 5.10 cresce monotonicamente com o aumento de s, portanto consideraremos o limite de $s \to \infty$, onde a Eq. 5.10 se reduz a $F_x^{PBE} = 1 + \kappa$:

$$1 + \kappa \le 1.804 \quad \Rightarrow \quad \kappa^{PBE} = 0.804 \;. \tag{5.15}$$

5.2 Desenvolvimento de PBE modificado

Em uma etapa inicial realizaremos testes de dois tipos de modificações no funcional PBE:

(i) a redução do valor máximo da constante λ_{LO} , onde consideraremos o valor otimizado por Chan e Handy (14) $\lambda_{CH} = 2.215$, e uma conjectura $\lambda_{OC2} = 2.00$ baseada no maior valor empírico observado, o limite de baixas densidades do líquido de elétrons $\lambda_{EL} = 1.9555$.

(ii) inserção de uma dependência com o número de partículas N do sistema. Essa dependência foi obtida no artigo original de Lieb e Oxford, e foi praticamente esquecida na literatura, que trata apenas da constante universal λ_{LO} . Na seção seguinte detalharemos esta propriedade e uma proposta simples de interpolação para $\lambda(N)$.

[†] Embora o artigo original reporte C = 1.68, o dígito adicional que se extrai do cálculo fornece C = 1.679, valor considerado por Perdew *et al.* (79).

5.2.1 Inserção da dependência com o número de partículas N

Na tentativa de alcançar um valor mais preciso, Lieb e Oxford em seu artigo original (13), deduziram não somente a forma do limite universal de $E_{xc}[n]$ e sua constante máxima $\lambda_{LO} = 2.273$, mas também propriedades desse limiar em função do número de partículas. Lieb e Oxford obtêm que a constante λ_{LO} independe da antissimetria da função de onda, mas que seu valor pode ser reduzido para um fixo número de partículas N. O limite superior dependente de N, que denominaremos $\lambda(N)$, apresenta as seguintes propriedades (13):

- 1. $\lambda(1) = 1.48 := \lambda_1$
- **2.** $\lambda(2) > 1.67$
- 3. $\lambda(N) < \lambda(N+1)$
- 4. $\lim_{N \to \infty} \lambda(N) \le 2.273 := \lambda_{\infty}.$

Ou seja, λ consiste em uma função do número de partículas N. O crescimento de λ com N é monotônico, sendo λ_{∞} o valor mais abrangente, limite superior universal. Utilizando as informações sobre $\lambda(N)$, podemos construir uma interpolação muito simples satisfazendo essas propriedades:

$$\lambda(N) = \left(1 - \frac{1}{N}\right)\lambda_{\infty} + \frac{\lambda_1}{N}.$$
(5.16)

Consideraremos três valores para λ_{∞} : o valor universal λ_{LO} , o valor otimizado $\lambda_{CH} = 2.215$ ou a conjectura, baseada no maior valor empírico observado, denominada $\lambda_{OC2} = 2.00$. Por construção a interpolação 5.16 obedece as propriedades (1), (3) e (4); verifica-se que também satisfaz a propriedade (2). A Fig. 5.1 exibe o gráfico de $\lambda(N)$ para $\lambda_{\infty} = \lambda_{LO}, \lambda_{\infty} = \lambda_{CH}$ e $\lambda_{\infty} = \lambda_{OC2}$.

Verifica-se na Fig. 5.1, que a estimativa otimizada de Chan e Handy λ_{CH} é muito próxima do valor original λ_{LO} , de modo que esperamos resultados muito semelhantes para



Figura 5.1 – Interpolações $\lambda(N)$ em função do número de partículas N para diferentes valores assintóticos $\lambda_{\infty} = \lambda_{LO} = 2.273$, $\lambda_{\infty} = \lambda_{CH} = 2.215$ e $\lambda_{\infty} = \lambda_{OC2} = 2.00$. Os valores marcados em \times correspondem ao valor exato em $\lambda(1) = 1.48$, o limite inferior em N = 2, $\lambda(2) > 1.67$, e o valor máximo $\lim_{N \to \infty} \lambda(N) \le 2.273$.

essa redução. O valor conjecturado, λ_{OC2}, possibilita um teste mais substancioso dos efeitos da redução do limite Lieb-Oxford.

É interessante observar que a inserção da dependência explícita com número de partículas N é uma questão fundamental na DFT. Por um lado, há um problema de consistência em tamanho, que discutiremos a seguir, porém funcionais da densidade comuns não descrevem importantes comportamentos exatos dependentes de N, tal como a descontinuidade da derivada. Diversas propriedades físicas são diretamente relacionadas à mudança do número de partículas no sistema, e sofrem com a falta de um tratamento adequado, tais como o cálculo do gap fundamental, a afinidade eletrônica, o potencial de ionização, transferência de carga, condutância. Utilizaremos o vínculo de Lieb-Oxford para tornar PBE um funcional dependente explicitamente de N, e investigar como a performance PBE é modificada.

5.2.2 Implementação consistente em tamanho

Para explorar as idéias apresentadas, implementamos modificações do parâmetro κ na GGA PBE, alterando o valor de $\lambda_{\infty} = \lambda_{LO}$. Testaremos as seguintes variantes denominadas PBE(λ):

- * PBE(λ_{CH}): GGA PBE com $\lambda_{\infty} = \lambda_{CH} = 2.215$.
- * PBE(λ_{OC2}): GGA PBE com $\lambda_{\infty} = \lambda_{OC2} = 2.00$.
- * PBE($\lambda_{LO}(N)$): GGA PBE com $\lambda(N, \lambda_{\infty})$ e $\lambda_{\infty} = \lambda_{LO} = 2.273$.
- * PBE($\lambda_{CH}(N)$): GGA PBE com $\lambda(N, \lambda_{\infty})$ e $\lambda_{\infty} = \lambda_{CH} = 2.215$.
- * PBE($\lambda_{OC2}(N)$): GGA PBE com $\lambda(N, \lambda_{\infty})$ and $\lambda_{\infty} = \lambda_{OC2} = 2.00$.

As cinco versões modificadas do PBE foram introduzidas pelo prof. Samuel B. Trickey, da Universidade da Flórida, no código *deMon2k* versão 2.4.2 (151), através de modificações dos módulos de troca e correlação[‡].

Antes de produzir resultados, convém discutir certos detalhes do tratamento dependente do número de partículas. É importante observar que, ao calcular propriedades de sistemas com números de partículas diferentes, como energias de ligação, teremos parâmetros provenientes do número de partículas da molécula e de cada um dos seus componentes. Como exemplo, apliquemos o modelo dependente de N na molécula de Li₂. A Tabela 5.1 exibe os valores de $\kappa(N, \lambda_{\infty})$ para N = 3, associado ao átomo de lítio, e N = 6, correspondente ao valor do dímero de lítio.

Nas três primeiras linhas da Tabela 5.1 verifica-se que os valores de κ independem de N, como esperado, e que a redução de λ_{∞} da versão LO para OC2, causa uma redução

[‡] É importante observar que no deMon2k considerou-se não a versão "cutoff" do PBE, mas a completa, através a opção "PBESSF". Foi utilizada a função de base triple-zeta-valence-polarized (TZVP), empregando density fitting GEN-A2 e a opção "BASIS". Demais detalhes dos protocolos utilizados podem ser consultados na referência (152)

Tabela 5.1 – Valores do parâmetro $\kappa(N, \lambda_{\infty})$ para PBE(=PBE(λ_{LO})) e demais funcionais m	nodifi
cados $PBE(\lambda)$ para $N=3$ (átomo de lítio) e $N=6$ (molécula de Li $_2$).	

Funcional	$\kappa(3,\lambda_{\infty})$	$\kappa(6,\lambda_{\infty})$
$PBE(\lambda_{LO})$	0.804319	0.804319
$PBE(\lambda_{CH})$	0.757967	0.757967
$PBE(\lambda_{OC2})$	0.587401	0.587401
$PBE(\lambda_{LO}(N))$	0.594439	0.699379
$PBE(\lambda_{CH}(N))$	0.563537	0.660752
$PBE(\lambda_{OC2}(N))$	0.449826	0.518614

de κ . Na parte inferior da tabela nota-se a diferença devido à dependência com o número de elétrons, sendo que $\kappa(3, \lambda_{\infty}) < \kappa(6, \lambda_{\infty})$. Estes valores são empregados no cálculo de energias totais, do átomo e molécula, cuja diferença fornece a energia de atomização ΔE :

$$\Delta E = \sum_{i=1..N} E_0^{\acute{a}tomo, i} - E_0^{mol\acute{c}cula} \,.$$
(5.17)

Tabela 5.2 exibimos os resultados de energias de atomização e comprimentos de ligação da molécula de Li₂. Na parte superior, empregamos os parâmetros *intrínsecos* de cada sistema, ou seja, para o átomo de lítio (Z = N = 3), associa-se $\lambda(3, \lambda_{\infty})$, e ao dímero Li₂, $\lambda(6, \lambda_{\infty})$. Ao comparar os resultados entre as versões independentes de N e dependentes de N, observa-se um grande salto de ΔE , de 10 kcal/mol, porém as distâncias de equilíbrio R_e permanecem similares, o que indica que esta diferença é produzida na comparação com o átomo isolado. Esta é uma manifestação típica do erro de *consistência em tamanho*[§]. O uso de dois parâmetros distintos produz uma contradição no limite de dissociação da molécula de Li₂, visto que o átomo proveniente da separação da molécula possui um $\lambda(N)$ diferente do átomo isolado. De forma a evitar esta falha, utilizamos o mesmo valor N de uma dada molécula nos átomos que a compõem, exibido na parte inferior da Tabela 5.2, que não exibe a discrepância em ΔE^{\P} .

Na parte inferior da Tabela 5.2 observa-se que os resultados de energias totais se afas-

[§] A *consistência em tamanho* é um vínculo a ser satisfeito ao tratar sistemas agregados e seus constituintes. Este vínculo providencia a correspondência correta entre o resultado do limite em que os átomos de uma dada molécula estão infinitamente separados e os resultados dos átomos isolados.

[¶] Convém ressaltar também que não consideraremos o dilema de simetria de spin. Portanto, os átomos separados serão polarizados em spin mesmo quando a molécula possuir multiplicidade 1.

Tabela 5.2 – Comparação dos efeitos de diversos limites Lieb-Oxford no funcional PBE(λ) para a molécula Li₂. No primeiro conjunto, foram utilizados parâmetros com N diferentes no átomo e na molécula. Na segunda parte da tabela, todos os funcionais dependentes de N foram obtidos com N = 6. Energias totais E_{atom} e E_{Li_2} estão em Hartrees. ΔE é a energia de atomização em kcal/mol e R_e o comprimento de ligação de equilíbrio em Angstroms. Estes resultados foram obtidos através da função de base KS TZVP com *fitting basis* A2 e opção de cálculo AUXIS XC.

Funcional	E _{atom}	E _{Li2}	ΔE	R _e
$PBE(\lambda_{LO})$	-7.460992748	-14.953949056	20.06	2.7236
$PBE(\lambda_{CH})$	-7.457436406	-14.946932892	20.01	2.7218
$PBE(\lambda_{OC2})$	-7.441633876	-14.915640294	20.31	2.7155
$PBE(\lambda_{LO}(N))$	-7.442385785	-14.937217688	32.91	2.7196
$PBE(\lambda_{CH}(N))$	-7.439006265	-14.930264047	32.79	2.7181
$PBE(\lambda_{OC2}(N))$	-7.424518016	-14.899876726	31.90	2.7131
$PBE(\lambda_{LO})$	-7.460992748	-14.953949056	20.06	2.7236
$PBE(\lambda_{CH})$	-7.457436406	-14.946932892	20.01	2.7218
$PBE(\lambda_{OC2})$	-7.441633876	-14.915640294	20.31	2.7155
$PBE(\lambda_{LO}(N))$	-7.452520577	-14.937217688	20.19	2.7196
$PBE(\lambda_{CH}(N))$	-7.449007723	-14.930264047	20.24	2.7181
$PBE(\lambda_{OC2}(N))$	-7.433703689	-14.899876726	20.37	2.7131
Valores de referência	-7.47806*	-14.9938†	26◇	2.673◊

Os valores de referência foram obtidos em: * Ref.(153), [†] Ref.(135), [◊] Ref.(154).

tam do valor exato conforme reduzimos λ , e uma ligeira melhora nas energias de atomização e comprimentos de ligação. Dentre as duas classes de funcionais, os funcionais dependentes do número de partículas fornecem melhores resultados de ΔE e R_e . Estas últimas propriedades serão analisadas de modo mais abrangente na seção 5.3.3.

5.3 Resultados

5.3.1 Energias totais de átomos

Para exibir os efeitos dos valores consistentes em tamanho em átomos, calculamos energias totais em seus valores N = Z intrínsecos para cinco átomos (H, C, N, O, e F), e com valores consistentes em tamanho. Em nosso trabalho calculamos propriedades de diversas moléculas, e para comparação selecionamos o maior valor de N molecular observado em nossos conjuntos de testes moleculares. A Tabela 5.3 exibe primeiramente os resultados das versões PBE sem dependência em N, e na parte inferior da tabela, as versões com a interpolação PBE($\lambda_{\infty}(N)$). Para estas, a primeira linha corresponde ao cálculo com o valor intrínseco de N, e o resultado logo abaixo, com o maior valor molecular observado: 42 para o hidrogênio (C_6H_6), 42 para o carbono (C_6H_6), 14 para o nitrogênio (N_2), 16 para o oxigênio (O_2) e 18 para o flúor (F_2).

Tabela 5.3 – Energias totais (em u.a.) de 5 átomos obtidas utilizando as versões modificadas do funcional PBE. O primeiro bloco exibe funcionais independentes de N. Na segunda parte da tabela exibimos os resultados para os funcionais dependentes de N, calculados na primeira linha para os valores de N intrínsecos ao respectivo átomo, e na segunda linha para os maiores valores moleculares de N verificados em nosso conjunto de testes: 42 para o hidrogênio, 42 para o carbono, 14 para o nitrogênio, 16 para o oxigênio e 18 para o flúor.

Funcional	Н	С	Ν	0	F
$PBE(\lambda_{LO})$	-0.498147969	-37.794851185	-54.530389203	-75.006124382	-99.664580137
$PBE(\lambda_{CH})$	-0.497515476	-37.787528107	-54.522145702	-74.996896796	-99.654626939
$PBE(\lambda_{OC2})$	-0.494726517	-37.754129975	-54.484419695	-74.954327792	-99.608420218
$PBE(\lambda_{LO}(N))$	-0.481206885	-37.777286824	-54.513676785	-74.989918352	-99.649171204
(maior N)	-0.497950959	-37.792580522	-54.522402373	-74.998350937	-99.657167004
$PBE(\lambda_{CH}(N))$	-0.481206885	-37.769885027	-54.505322010	-74.980521867	-99.639010126
(maior N)	-0.497316032	-37.785199634	-54.514067167	-74.989001926	-99.647072216
$\text{PBE}(\lambda_{OC2}(N))$	-0.481206885	-37.736869483	-54.467831152	-74.937949507	-99.592621018
(maior N)	-0.494539297	-37.751826019	-54.476409494	-74.946392607	-99.600744220
exato (Ref.(153))	-0.5	-37.8450	-54.5893	-75.0674	-99.7341

Na Tabela 5.3 observamos que os valores exatos são sempre menores do que o valor original PBE, e os funcionais modificados fornecem energias totais piores que PBE, como visto no caso do lítio e Li₂, na Tabela 5.2. Dentre as diferenças de energias entre funcionais com N intrínseco ou o maior N molecular, as energias totais com maior N são mais negativas, e portanto mais próximas do valor exato. O mesmo comportamento é visto comparando funcionais dependentes de N e funcionais sem interpolação, estes últimos, por empregarem valores maiores de λ_{∞} , fornecem energias mais próximas do valor exato, sendo PBE original o melhor entre todos.

Este resultado pode ser melhor compreendido através da análise de como o vínculo de Lieb-Oxford é inserido em PBE. A redução de λ_{LO} , pela Eq. 5.14 e Eq. 5.15, causa a redução direta de κ . Este parâmetro fixa o limite assintótico do fator de intensificação F_x^{PBE} , também provocando sua diminuição como um todo, pois o crescimento é monotônico, como mostrado na Fig. 5.2. Esta alteração afeta portanto a energia de troca, através da Eq. 5.9. Sendo $F_x^{PBE} > 0$ e $E_x^{PBE} < 0$, a redução de λ_{LO} provoca a redução de $|E_x^{PBE}|$, e o aumento da energia de troca PBE, pois ela se torna menos negativa. Consequentemente, observamos o aumento da energia total de átomos e moléculas, como visto nas Tabelas 5.2 e 5.3. Esta é uma conclusão muito importante, porém esclarece apenas os efeitos das energias totais. Nas seções seguintes realizaremos mais testes para sistemas atômicos, moleculares e estendidos, verificando a alteração de outras propriedades.

Ao longo dos testes subsequentes utilizaremos o procedimento consistente em tamanho, isto é, aplicando aos átomos separados valores de N do sistema agregado em questão. Para moléculas heteronucleares, especialmente hidretos, este protocolo resulta em uma imposição exagerada do limite Lieb-Oxford para átomos com N muito distintos. Lembramos, contudo, que o uso da constante λ_{LO} no funcional PBE original implica na maior imposição de todas, pois emprega o máximo valor de $\lim_{N\to\infty} \lambda(N) = \lambda_{LO}$ para todos os valores de Nfinitos.



Figura 5.2 – Fatores de intensificação (*enhancement factors*) da troca PBE (=PBE(λ_{LO})) e funcionais modificados: PBE(λ_{CH}), PBE(λ_{OC2}), e o funcional PBE dependente do número de partículas N, PBE($\lambda_{LO}(N)$), para quatro valores de N. Observa-se que a redução de λ_{LO} e a inserção da interpolação de fato provocam uma redução do fator de intensificação, com uma redução substancial para N = 1.

5.3.2 Afinidade eletrônica, potencial de ionização e gap fundamental

Além de analisar efeitos da redução da constante λ_{LO} , nos questionamos se a inserção de uma dependência com o número de partículas melhoraria propriedades relacionadas à adição e remoção de partículas, como afinidade eletrônica, potencial de ionização e o *gap* fundamental^{||} de energia.

Calculamos energias de uma série de átomos do primeiro e segundo período, juntamente com seus íons positivos e negativos, para as cinco versões do PBE com Lieb-Oxford reduzido. Com essas energias totais determinamos o potencial de ionização (PI) e a afinidade

^{||} O gap fundamental não necessariamente corresponde ao gap óptico. O gap fundamental apresenta diferenças de energias do estado fundamental de sistemas com número de elétrons diferentes. O gap óptico corresponde à diferença entre o estado fundamental e um estado excitado, sendo que o número de partículas do sistema permanece o mesmo. O gap fundamental é relevante, por exemplo, em processos que envolvem adição ou remoção de partículas, como fenômenos de transporte, reações com transferência de carga. O gap óptico pode ser obtido por experimentos de absorção/emissão de fótons.

eletrônica (AE), defindos através da diferença de energias

$$PI = E_0(N-1) - E_0(N)$$
(5.18)

$$AE = E_0(N) - E_0(N+1), \qquad (5.19)$$

onde $E_0(N)$ corresponde à energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons. $E_0(N-1)$ corresponderia à energia do estado fundamental do cátion e $E_0(N+1)$ à do ânion. O gap fundamental é obtido através da diferença

$$GAP = PI - AE = E_0(N+1) - E_0(N-1).$$
 (5.20)

As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam os resultados de potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. Estes dados foram obtidos com a versão 2.4.2 do *demon2k* (151), com os mesmos protocolos anteriores.

Tabela 5.4 – Potenciais de Ionização (eV) de átomos, calculados a partir de diferenças de energias totais do átomo neutro e cátion. Os valores de referência foram retirados das estimativas de energias totais CI/CASSCF (120, 153). Utilizamos a conversão 1 Hartree = 27.2116 eV.

	$PBE(\lambda_{LO})$	$PBE(\lambda_{CH})$	$PBE(\lambda_{OC2})$	$\operatorname{PBE}(\lambda_{LO}(N))$	$\operatorname{PBE}(\lambda_{CH}(N))$	$PBE(\lambda_{OC2}(N))$	Ref.
Н	13.601	13.583	13.507	13.137	13.137	13.137	13.606
He	24.472	24.449	24.344	24.896	24.845	24.631	24.592
Li	5.572	5.568	5.549	5.872	5.860	5.804	5.392
Be	9.004	9.000	8.976	9.185	9.176	9.132	9.324
В	8.661	8.663	8.670	8.814	8.814	8.807	8.300
С	11.543	11.550	11.579	11.671	11.677	11.697	11.267
Ν	14.744	14.755	14.797	14.853	14.862	14.899	14.550
0	14.041	14.049	14.075	14.126	14.132	14.149	13.619
F	17.685	17.699	17.757	17.767	17.781	17.832	17.445
Ne	21.741	21.759	21.832	21.816	21.833	21.903	21.622
Mg	7.617	7.620	7.628	7.659	7.662	7.667	7.641
Ρ	10.497	10.500	10.513	10.529	10.532	10.545	10.558
Ar	15.769	15.777	15.807	15.797	15.805	15.835	15.864

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 observamos duas tendências: uma com a redução de λ_{LO} para λ_{CH} e λ_{OC2} , e outra com a inserção do número de partículas N. Para ambas modificações, há uma tendência crescente dos valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, exceto

nos quatro primeiros elementos (hidrogênio, hélio, lítio e berílio) e no magnésio, para os quais a redução de λ_{∞} diminui os resultados. A partir do carbono, o aumento dos potenciais de ionização e afinidades eletrônicas ocorre tanto ao diminuir λ_{∞} , quanto ao inserir N. No entanto, para uma dada coluna, de um funcional com λ constante, ao inserir a dependência com N, os valores aumentam — exceto no potencial de ionização do H. Nota-se que no potencial de ionização do hidrogênio as colunas dependentes de N dão o mesmo resultado, pois em N = 1 a interpolação fornece o limite exato λ_1 . (O hidrogênio é certamente um dos sistemas mais afetados pela modificação de λ_{LO} . A deterioração da energia total PBE (Tabela 5.3), devido à remoção de uma parcela significativa de troca, deteriora igualmente o potencial de ionização PBE.)

Tabela 5.5 – Afinidades eletrônicas (eV) de átomos, calculados a partir de diferenças de energias totais do átomo neutro e ânion. Os valores de referência foram retirados das estimativas de energias totais CI-CASSCF (120, 153). Utilizamos a conversão 1 Hartree = 27.2116 eV.

	$PBE(\lambda_{LO})$	$PBE(\lambda_{CH})$	$PBE(\lambda_{OC2})$	$\operatorname{PBE}(\lambda_{LO}(N))$	$\operatorname{PBE}(\lambda_{CH}(N))$	$PBE(\lambda_{OC2}(N))$	Ref.
Н	0.648	0.642	0.614	0.906	0.884	0.795	0.755
He	-2.642	-2.647	-2.668	-2.465	-2.474	-2.516	-1.144
Li	0.516	0.513	0.498	0.649	0.643	0.615	0.620
Be	-0.160	-0.160	-0.158	-0.044	-0.044	-0.052	0.000
В	0.538	0.543	0.564	0.643	0.647	0.661	0.280
С	1.559	1.567	1.602	1.651	1.658	1.687	1.268
Ν	0.150	0.156	0.173	0.222	0.226	0.236	-0.155
0	1.668	1.680	1.726	1.739	1.750	1.791	1.461
F	3.577	3.592	3.655	3.643	3.658	3.717	3.399
Ne	-6.613	-6.606	-6.580	-6.566	-6.559	-6.535	<0
Mg	-0.128	-0.130	-0.136	-0.098	-0.099	-0.104	<0
Ρ	0.816	0.821	0.836	0.845	0.849	0.864	0.735
Ar	-2.979	-2.970	-2.936	-2.953	-2.944	-2.910	<0

As Fig. 5.3 e Fig. 5.4 exibem os gráficos dos erros de potencial de ionização, afinidade eletrônica e *gap* fundamental de energia, dado pela diferença PI – EA. Não exibimos as curvas com $\lambda_{\infty} = \lambda_{CH}$ para maior clareza, pois os resultados são muito próximos de λ_{LO} .

A tendência geral é de que a curva PBE (nos gráficos, em ■) esteja mais abaixo das demais, ou seja, as diferentes versões aumentam os resultados de PBE. Portanto, o estreitamento de Lieb-Oxford é benéfico nos casos em que PBE subestima o resultado esperado (para o PI:



Figura 5.3 – Erros (*valor medido – valor esperado*) de potenciais de ionização de átomos.

no He, Be, Mg, P, Ar; para AE: H, He, Li, Be; GAP: Be, C, N, P). Alguns átomos leves de camada fechada (He e Be) se beneficiam mais da redução de λ_{LO} para λ_{OC2} , onde PBE exibe uma maior subestimação tanto do potencial de ionização quanto da afinidade eletrônica.



Figura 5.4 – Erros (valor medido – valor esperado) em eV para potenciais de ionização, afinidade eletrônica e gap fundamental. Não aplicamos o módulo de forma a observar as tendência de super/subestimação, e como as variantes PBE com Lieb-Oxford reduzido aumentam o resultado de PBE original.

Nos gráficos de afinidade eletrônica e *gap* fundamental, não obtivemos um valor de eletroafinidade bem estabelecido para os átomos de neônio, magnésio e argônio, devido à dificuldade de se obter o ânion desses elementos, e portanto não constam nos gráficos.

Como vemos na Fig. 5.4, os efeitos da dependência com o número de partículas afetam mais severamente os átomos mais leves, ou sistemas com menores valores de N. Isso

se deve à forma da interpolação $\lambda(N)$ (Eq. 5.16, ilustrada na Fig. 5.1), pois a convergência de $\lambda(N)$ para λ_{∞} é rápida para todos as escolhas de λ_{∞} . No gráfico da Fig. 5.5 ilustramos o quão rapidamente cada interpolação atinge seu respectivo valor assintótico λ_{∞} . Para as três interpolações, $\lambda(N)/\lambda_{\infty}$ alcança porcentagens superiores a 90% já em N = 4.



Figura 5.5 – Razão das interpolações $\lambda(N)$ relativo ao seu valor assintótico λ_{∞} . A convergência é bastante rápida, note que já em N = 4 (berílio, por exemplo), $\lambda(N = 4)$ já corresponde a mais de 90% do valor máximo λ_{∞} , de modo que esperamos diferenças mais expressivas para valores baixos de N.

Uma outra consequência dessa forma de interpolação é que sistemas com menos elétrons são mais afetados, ou seja, os termos destacados em vermelho:

$$PI = E_0(N-1) - E_0(N)$$
(5.21)

$$AE = E_0(N) - E_0(N+1).$$
 (5.22)

Na Fig. 5.6 apresentamos uma curva típica de energias totais^{**}, de forma a visualizar graficamente as duas diferenças de energias no potencial de ionização e afinidade eletrônica. Em cada uma delas, se a energia do sistema de menos elétrons (extremidade à esquerda) sobe mais acentuadamente, a diferença de energias (PI ou EA) aumenta. A redução do limite Lieb-Oxford como vimos aumenta a energia total, de forma que o sistema com menos elétrons tem sua energia aumentada. Ou seja, a redução de λ de fato produz um aumento no potencial

^{**} Funcionais comuns não satisfazem a condição de linearidade da energia entre números inteiros de partículas, o que prejudica muito os cálculos de gaps e de transferência de carga, e é um limitante para cálculos do estado fundamental e excitado, seja na química ou física.

de ionização e na afinidade eletrônica.



Figura 5.6 – O comportamento da energia em função do número de partículas. As linhas pontilhadas representam o comportamento linear entre valores inteiros, deduzido por Perdew *et al.* em (155).

Na Fig. 5.7 e na Fig. 5.8 ilustramos o comportamento da afinidade eletrônica para os quatro primeiros átomos da tabela periódica, hidrogênio, hélio, lítio e berílio. Podemos observar a melhora do resultado quando PBE subestima de início o resultado de referência.



Figura 5.7 – Potenciais de ionização dos átomos hidrogênio, hélio, lítio e berílio.

Como observamos anteriormente, há uma mudança de comportamentos entre os

quatro elementos mais leves e o restante dos átomos, correspondente a uma ligeira redução de PI e AE ao reduzir λ_{∞} , tanto em funcionais com ou sem dependência em N. No entanto, para um dado funcional, o incremento da dependência com N, sempre eleva PI e AE (salvo o PI no hidrogênio), conforme a discussão da Fig. 5.6. Como todas as modificações testadas reduzem o valor original λ_{LO} , inclusive a inserção de N, em princípio esperávamos que todos os valores deveriam comportar-se sob uma única tendência, no entanto observamos o ligeiro decréscimo nas Fig. 5.7 e 5.8.



Figura 5.8 – Afinidades eletrônicas dos átomos hidrogênio, hélio, lítio e berílio.

5.3.3 Energias de atomização e comprimentos de ligação

Conforme discutimos na seção 5.2.2, embora a redução de λ_{LO} produza um aumento nas energias totais, agravando a superestimação das energias totais PBE, na molécula de Li₂ ve-

rificamos uma ligeira melhora nas energias de atomização e comprimentos de ligação (Tabela 5.2). Para esclarecer esta tendência, testamos os funcionais modificados PBE(λ) e PBE($\lambda(N)$) em dezoito pequenas moléculas: Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂, Ne₂, Ar₂, HF, LiH, OH, NH, NiH, H₂O, NH₃, CH₄ e C₆H₆. A Tabela 5.6 exibe os resultados nas energias de atomização, e a Tabela 5.7 apresenta os dados de comprimentos de ligação.

Podemos observar nas versões PBE modificadas que as energias de atomização aumentam tanto com a redução de λ_{LO} quanto com a inserção da interpolação com o número de partículas. Nota-se que nas moléculas de gases nobres (p.ex. Ne₂ e Ar₂) a mudança da energia de atomização ΔE é muito significativa. Este aumento das energias de atomização é benéfico, novamente, quando PBE subestima o valor experimental, como no caso do Li₂, C₂, Ar₂, LiH. Observa-se que C₂ é o único caso em que o valor esperado experimental se encontra entre duas versões PBE(λ), e um dos poucos em que PBE subestima o valor experimental. No entanto, para geometrias de equilíbrio observamos uma diminuição do valores PBE nas versões modificadas. Essa redução é bem modesta, mas parece beneficiar boa parte dos resultados.

Tabela 5.6 – Comparação dos efeitos da redução do limite de Lieb-Oxford nos funcionais $PBE(\lambda)$ nas energias de atomização (kcal/mol) de várias pequenas moléculas.

	$PBE(\lambda_{LO})$	$PBE(\lambda_{CH})$	$PBE(\lambda_{OC2})$	$PBE(\lambda_{LO}(N))$	$PBE(\lambda_{CH}(N))$	$PBE(\lambda_{OC2}(N))$	Exp*
Li_2	20.13	20.18	20.34	20.25	20.28	20.39	26
Be_2	9.71	9.95	10.94	10.12	10.35	11.28	2.3
B_2	76.7	77.3	80.1	77.6	78.2	80.8	71.3
C_2	142.3	143.4	147.9	143.6	144.6	148.9	146
N_2	235.5	236.7	241.7	236.7	237.9	242.6	227
O_2	138.4	139.6	144.6	139.4	140.6	145.5	118
F_2	51.56	52.46	56.30	52.23	53.12	56.90	38
Ne_2	0.1279	0.1438	0.2236	0.1385	0.1549	0.2369	0.0839
Ar_2	0.1377	0.1631	0.2998	0.1462	0.1732	0.3122	0.2846
HF	142.645	143.161	145.401	143.356	143.864	146.037	142
LiH	54.53	54.54	54.57	54.57	54.57	54.54	58
OH	110.361	110.762	112.458	110.976	111.365	112.981	107
NH	88.95	89.18	90.07	89.34	89.55	90.36	88
NiH	74.05	75.05	76.63	74.86	75.21	76.79	58.8
H_2O	235.9	236.8	240.5	237.1	237.9	241.5	235
NH_3	305.686	306.664	310.761	307.029	307.976	311.882	297
CH_4	427.184	428.245	432.736	428.641	429.673	433.983	420
C_6H_6	1423.74	1430.39	1458.48	1425.84	1432.45	1460.30	1362

* Energias de atomização experimentais: para Li_2 , N_2 , O_2 , F_2 , LiH, NH, OH, HF, H_2O , NH_3 , CH_4 , C_6H_6 da Ref.(154); Be_2 da Ref.(156); B_2 da Ref.(139); C_2 da Ref.(157); Ne_2 e Ar_2 da Ref.(158); NiH da Ref.(159);
Tabela 5.7 – Comparação dos efeitos da redução do limite de Lieb-Oxford nos funcionais $PBE(\lambda)$ nos comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação de diversas moléculas. O ângulo de ligação da amônia NH₃ é θ_{HNH} . CH₄ foi calculado com simetria T_d .

	$PBE(\lambda_{LO})$	$PBE(\lambda_{CH})$	$PBE(\lambda_{OC2})$	$PBE(\lambda_{LO}(N))$	$PBE(\lambda_{CH}(N))$	$PBE(\lambda_{OC2}(N))$	Exp*
Li_2	2.7304	2.7277	2.7181	2.7244	2.7222	2.7143	2.673
Be_2	2.4409	2.4379	2.4259	2.4355	2.4328	2.4218	2.45
B_2	1.6208	1.6198	1.6159	1.6194	1.6185	1.6148	1.590
C_2	1.2595	1.2590	1.2567	1.2590	1.2584	1.2562	1.243
N_2	1.1112	1.1108	1.1091	1.1108	1.1104	1.1087	1.098
O_2	1.2349	1.2343	1.2315	1.2344	1.2338	1.2310	1.208
F_2	1.4301	1.4290	1.4242	1.4293	1.4282	1.4235	1.412
Ne_2	3.0808	3.0418	2.8709	3.0546	3.0162	2.8550	3.091
Ar_2	3.99907	3.9124	3.6964	3.9469	3.8929	3.6841	3.7565
HF	0.9385	0.9385	0.9385	09385	0.9385	0.9385	0.917
LiH	1.6065	1.6058	1.6029	1.6039	1.6033	1.6012	1.595
OH	0.9899	0.9899	0.9898	0.9899	0.9899	0.9897	0.971
NH	1.0549	1.0549	1.0548	1.0549	1.0549	1.0548	1.036
NiH	1.4580	1.4594	1.4553	1.4599	1.4590	1.4549	1.477
H_2O, R	0.9750	0.9749	0.9747	0.9749	0.9749	0.9746	0.959
H_2O, θ	104.21	104.24	104.39	104.25	104.29	104.43	103.9
NH_3, R	1.0252	1.0252	1.0245	1.0250	1.0249	1.0244	1.012
NH_3, θ	106.40	106.44	106.62	106.45	106.49	106.67	106.7
CH_4	1.0990	1.0989	1.0984	1.0988	1.0987	1.0982	1.086
C_6H_6, R_{CC}	1.3995	1.3990	1.3965	1.3994	1.3988	1.3963	1.397
C_6H_6, R_{CH}	1.0947	1.0946	1.0943	1.0947	1.0946	1.0943	1.084

* Comprimentos de ligação experimentais: para Li₂, N₂, O₂, F₂, LiH, NH, OH e HF da Ref.(154); Be₂ da Ref.(156); B₂ da Ref.(160); C₂ da Ref.(157); H₂O, NH₃ e CH₄ da Ref.(161); C₆H₆ da Ref.(162); Ne₂ e Ar₂ da Ref.(158); para NiH da Ref.(159);

Para analisar o comportamento desses resultados diante dos valores experimentais, calculamos o valor absoluto dos erros relativos (ARE), em valores percentuais:

$$\mathsf{ARE}(\%) = 100 * \left| \frac{\mathsf{valor} - \mathsf{exp}}{\mathsf{exp}} \right|, \tag{5.23}$$

onde valor se refere ao resultado de PBE modificado, e exp o valor de referência experimental. Nas Figuras 5.9 e 5.10, graficamos alguns dos erros relativos obtidos.

Embora a maioria dos sistema sofra uma alteração modesta da energia de atomização, destacam-se as alterações nas moléculas Ne₂ and Ar₂. Na Fig. 5.9, ilustramos os erros absolutos relativos quando comparados com resultados experimentais. No eixo horizontal temos as diferentes versões de PBE, as três primeiras, con λ constante; e as três últimas, λ dependente do número de partículas. A mudança de derivada entre cada versão mostra o quão sensível o sistema é à redução de N. No primeiro gráfico, Be₂ e Ne₂ exibem os maiores erros, sendo que PBE(λ) e PBE($\lambda(N)$) agravam a superestimação de PBE original. No segundo gráfico, removemos os dois maiores desvios, e Ar_2 se destaca com o comportamento oposto das demais moléculas: ao reduzir λ , o erro diminui drasticamente.



Figura 5.9 – Gráficos em escalas diferentes dos erros absolutos relativos (AREs) das energias de atomização ΔE de PBE e suas variantes modificadas. Na figura à esquerda apresentamos os erros das 18 moléculas testadas, com aumento do desvio do berílio e neônio. Na segunda figura removemos as duas moléculas com erros de maior magnitude (Be₂, Ne₂), e podemos observar a tendência geral crescente dos erros de ΔE , com exceção do Ar₂, que se beneficia enormemente da redução de λ .

Os dados da Tabela 5.6 mostram que as versões PBE modificadas exibem um aumento das energias de atomização. Como vimos na seção 5.3.1, a redução de λ_{LO} provoca um aumento da energia total, devido à remoção de parte da troca. Podemos analisar o aumento da energia de atomização, calculada segundo a Eq. 5.17, como sendo devido a uma diferença maior entre as energias atômicas e moleculares. Como as energias totais dos átomos e das moléculas aumentam (ou seja, em módulo seus valores diminuem), podemos inferir que a redução (em módulo) da energia molecular é menor do que a redução da energia total dos átomos. Ou seja, os sistemas mais afetados pela redução de λ_{LO} no PBE são os átomos. Átomos possuem uma maior contribuição de gradientes da densidade, comparados a sistemas estendidos. Os resultados indicam, portanto, que a modificação do limite assintótico do fator de intensificação $F_x^{PBE}(s)$ interfere mais em distribuições de densidades contendo muitos gradientes, o que é razoável pelo próprio comportamento crescente de $F_x^{PBE}(s)$ (Fig. 5.2).

Para comprimentos de ligação, Ne₂ e Ar₂ estão novamente fora das escalas das demais moléculas, como vemos na Fig. 5.10, que grafica os erros absolutos relativos das 18 moléculas à esquerda, e à direita, sem as duas curvas dos dímeros de gases nobres.



Figura 5.10 – Erros absolutos relativos aos resultados experimentais para comprimentos e ângulos de ligação para todas as 18 moléculas, com PBE e as cinco variações. Figura seguinte: mesmo gráfico, porém com os dois resultados mais discrepantes removidos para visualização em uma escala menor.

Nos gráficos da Fig. 5.10 podemos observar a enorme variação dos erros relativos de Ne₂ e Ar₂ e do comportamento geral constante ou decrescente para demais moléculas. É possível observar que Be₂ também é altamente sensível à redução de λ . Para geometrias, vemos que há uma ligeira melhora com o estreitamento do limite, exceto Be₂ e Ne₂, que pioram drasticamente com a modificação. Esses três casos podem ser classificados como uma classe de moléculas particular: tanto Ne e Ar são sistemas de camada fechada, e o átomo Be é um sistema análogo a um gás nobre, devido ao preenchimento 1s² 2s². É possível que sistemas de camadas fechadas sejam mais sensíveis à mudança de λ . Diante dessa questão, retornaremos ao estudo de moléculas de gases nobres na seção seguinte.

Esta oposição entre a piora/melhora de energias de atomização e geometrias de equilíbrio foi relatada na literatura no *comment* ao artigo original do PBE no *Physical Review Letters* (84). Zhang e Yang propuseram o relaxamento da condição de Lieb-Oxford local pelo uso de $\kappa = 1.245$ e portanto $\lambda = 2.829 > \lambda_{LO}$, denominado revPBE . A motivação para tal violação (local e consequentemente, global) foi a obtenção de melhores resultados das energias totais e energias de atomização, embora, como relatado na resposta dos autores do PBE, prejudique comprimentos de ligação (163). Ou seja, os resultados da modificação de revPBE vão na direção oposta das nossas modificações, como esperado, visto que a constante de Lieb-Oxford é aumentada em revPBE, e aqui, reduzida.

Na seção seguinte investigaremos mais se outras moléculas de gases nobres são também fortemente afetadas pela redução do vínculo de Lieb-Oxford em PBE. Como este é um desafio muito importante para funcionais aproximados, dedicamos uma introdução à física desses sistemas e o desempenho de funcionais comuns.

5.3.4 Sistemas van der Waals

O tratamento de moléculas de gases nobres é bastante investigado em DFT (81, 164– 168) devido à sua dificuldade em tratar interações van der Waals, provenientes das forças de dispersão de London. Considerando por exemplo, dois átomos separados por uma distância R grande, de forma a não haver superposição das funções de onda, existe uma interação atrativa $-R^{-6}$ (desconsiderando efeitos de retardação), devido à repulsão de Coulomb^{††}. No entanto, este é um efeito dinâmico: o movimento dos elétrons em subsistemas separados é correlacionado, dando origem a polarizações instantâneas. Interações van der Waals são responsáveis por uma série de fenômenos em bioquímica, física de matéria mole e física de matéria condensada.

Interações de dispersão são muitas ordens de grandeza mais fracas do que ligações iônicas ou covalentes. DFT e Hartree-Fock captam corretamente interações intramoleculares como estas últimas, onde há muita superposição entre as funções de onda, e tipicamente fracassam ao descrever forças de dispersão. As interações de van der Waals são intrinsicamente um efeito de correlação, altamente não-local, de modo que funcionais comuns locais e

^{††} A origem física do termo $-R^{-6}$ pode ser obtida considerando simplesmente a interação eletrostática entre dipolos e teoria de perturbação de segunda ordem, pois o termo de primeira ordem é zero devido à asserção de uma distribuição randômica de orientações. O método perturbativo também pode ser realizado considerando as interações entre elétrons de diferentes átomos como a perturbação no Hamiltoniano e empregando uma expansão em Taylor até segunda ordem. Esse termo $-R^{-6}$ corresponde à atração de longo alcance do potencial de Lennard-Jones.

semi-locais não necessariamente fornecem resultados coerentes com o termo de longo alcance $-R^{-6}$. De forma geral, entre as GGAs mais comuns, PBE (79) e PW91 (75) são considerados funcionais razoáveis para a descrição de sistemas de gases nobres, e alguns autores afirmam ser um efeito espúrio da troca (167), devido a pequenas regiões de *overlap*. Por outro lado, frequentemente Hartree-Fock, a GGA B88 (74) e híbridos como B3LYP (95, 110) não descrevem a ligação nesses sistemas.

Na seção anterior observamos uma forte alteração dos resultados em dímeros de gases nobres (Ne₂, Ar₂) para todas as modificações PBE(λ) e PBE(λ (N)). Procuramos investigar melhor o comportamento das moléculas de gases nobres de forma sistemática, considerando moléculas diatômicas formadas por He, Ne, Ar, Kr e Xe. Os cálculos foram realizados com o programa *demon2k* (151) versão 2.4.4, utilizando função de base aug-cc-pVTZ, com funções aumentadas (*augumented*) difusas, com a opção de função auxiliar GEN-A3 e PBESSF. Neste trabalho desconsideramos as correções de superposição de funções de base (BSSE), correções de ponto-zero, e correções dos efeitos relativísticos no Kr e Xe, pois estamos interessados em uma particular tendência de um funcional sob teste. Para o xenônio, utilizamos uma função de base maior contraída (24s24p24d24f/8s11p8d) fornecida por Mark Pederson, não-publicada. Os resultados experimentais foram extraídos da Ref.(165).

Inicialmente observemos na Fig. 5.11, o comportamento dos funcionais LDA e PBE para energias de dissociação das moléculas de gases nobres. PBE é mostrado em (■), e fornece valores dentro de uma faixa inferior a 0.2 kcal/mol, com pouca variação. LDA, em cinza, superestima e muito a energia de dissociação experimental, porém seu comportamento é muito semelhante à curva de referência, deslocada de cerca de 0.4 kcal/mol.

Na Fig. 5.11 exibimos também os resultados das variantes de PBE com os três possíveis valores de λ_{∞} e inserindo a dependência com o número de partículas. As curvas resultantes apresentam comportamento intermediário, entre PBE e LDA, sendo que as variantes mais semelhantes a PBE original, λ_{CH} , $\lambda_{LO}(N)$ e $\lambda_{CH}(N)$, ficam muito próximas da curva PBE. PBE(λ_{OC2}) tem um desempenho intermediário a LDA e PBE, deslocando a curva para maiores energias de dissociação. Esse *shift* é benéfico somente nos casos que PBE subestima o



Figura 5.11 – Energias de dissociação de moléculas diatômicas de gases nobres para PBE e LDA. Os valores de referência são mostrados em ●.

valor (em módulo) da energia de dissociação, como no caso do Ar₂, Kr₂, Xe₂, ArKr, ArXe e KrXe.

Na Fig. 5.12 ilustramos os resultados de geometrias de equilíbrio. LDA exibe o conhecido *overbinding*, com altas energias de ligação e menores comprimentos de ligação. De forma equivalente à análise das energias de dissociação, PBE(λ_{OC2}) tem um desempenho intermediário a LDA e PBE, deslocando a curva PBE para a direção LDA.



Figura 5.12 – Comprimentos de ligação de moléculas diatômicas de gases nobres para PBE e LDA. Os valores de referência são mostrados em ●.

Novamente obtivemos melhora dos resultados das moléculas Ar2, Kr2, Xe2, ArKr,

ArXe e KrXe, que constituem sistemas onde PBE fornecia os piores resultados.

Para o argônio, a Fig. 5.13 ilustra como a melhora da redução da constante λ em PBE afeta a curva de energia em termos da posição, aprofundando o poço e reduzindo a distância de equilíbrio. Na Fig. 5.13 realizamos a comparação com diversos funcionais nãoempíricos, entre eles o funcional RPBE de Hammer, Hansen e Nørskov (85). Esse funcional foi proposto com o intuito de melhorar energias de atomização e energias de adsorção PBE, da mesma forma como revPBE, porém sem violar o limite Lieb-Oxford. Esse resultado é obtido através da inserção de uma exponencial no fator de intensificação de troca $F_x(s)$:

$$F_x^{RPBE}(s) = 1 + \kappa (1 - e^{-\mu s^2/\kappa}).$$
(5.24)

Essa mudança da forma do funcional, provocando o aumento de F_x , mostrou-se benéfica em moléculas comuns (85). Para as moléculas de gases nobres, no entanto, esse excesso de gradientes torna os átomos mais repulsivos do que as moléculas (de forma similar a B88 e Hartree-Fock), impedindo a ligação de alguns sistemas. Por outro lado, ao reduzir o vínculo de Lieb-Oxford, reduzimos ligeiramente essa tendência, permitindo por exemplo a ligação do Ar₂, demonstrado no gráfico 5.13. Os funcionais PBE(λ_{OC2}) e PW91 são os que fornecem resultados mais próximos do valor experimental (165). Testes adicionais de uma redução do parâmetro λ_{LO} no funcional RPBE resultaram em um desempenho superior à RPBE original, e semelhante a PBE(λ_{OC2}). Ou seja, as tendências são coerentes.

Na Fig. 5.14 ilustramos os fatores de intensificação de diversos funcionais não-empíricos, PBE, RPBE, PW91 e PBE(λ_{OC2}). A linha pontilhada acima corresponde ao limite de Lieb-Oxford local, e a linha cinza, $F_x = 1$ corresponde ao funcional LDA. Podemos observar como a mudança da forma do fator de intensificação do funcional RPBE aumenta F_x na região de 1 < s < 4, e como PBE é de fato muito próxima de PW91 até $s \approx 4$, como discutido na seção 5.1.1.

Diante dos comportamentos dos fatores de intensificação Fig. 5.14, poderíamos inferir que a faixa de gradientes reduzidos relevante para a curva de energia de interação do Ar₂ da Fig. 5.13 seria em torno de s = 5, onde RPBE e PBE têm um desempenho similar entre



Figura 5.13 – Curva de interação do Ar₂ para diversos funcionais não-empíricos, RPBE, PBE, PBE(λ_{OC2}), PW91 e LDA. PBE e RPBE subestimam a energia de interação e fornecem um poço muito raso, enquanto a LDA apresenta a superestimação da energia de ligação e distância de equilíbrio muito baixa. O funcional modificado PBE(λ_{OC2}) e PW91 apresentam um desempenho intermediário, mais próximo ao resultado de referência.



Figura 5.14 – Fatores de intensificação (ou fatores de *enhancement*) de troca de diversos funcionais não-empíricos, como RPBE, PBE, PW91 e PBE(λ_{OC2}). O funcional RPBE acentua a contribuição de gradientes da faixa 1 < s < 4 relativo a PBE, sem violar o limite Lieb-Oxford. A linha inferior em cinza corresponde à LDA, e é independente dos gradientes reduzidos s.

si, assim como os funcionais PBE(λ_{OC2}) e PW91. Esta conclusão, se correta, é surpreendente, pois segundo os construtores de PBE, a região de s > 3 nunca é acessada para densidades comuns (79). Outros autores (169, 170) afirmam que para sistemas fracamentes ligados seria possível observar valores de gradientes reduzidos muito maiores dos que a faixa argumentada por Perdew, tornando o limite de Lieb-Oxford crucial, como no caso de moléculas de gases nobres. B88 (74) por exemplo, viola o limite de Lieb-Oxford para $s \approx 4.5$ (171), e fornece poços ou muito rasos ou nenhum mínimo; resultados recentes reportaram (172) a ausência de um mínimo nas curvas de energias do grafite com o funcional AM05 (90), que também viola o limite. Futuramente seria muito interessante extrair os valores de *s* do cálculo Kohn-Sham para verificar essa observação.

5.4 Funcionais modificados aplicados a sólidos

5.4.1 Vínculo de Lieb-Oxford na troca e correlação: diminished PBE

Visto que nem sempre tivemos uma melhora energética dos resultados PBE diante do uso de um vínculo otimizado como λ_{OC2} em átomos e moléculas, nos questionamos se a limitação está na estrutura do funcional PBE (ou seja, no fator de intensificação) ou na forma como o limite Lieb-Oxford é implementado, restrito à troca. Durante o estágio com o prof. Trickey, procuramos investigar se a inserção desse vínculo sobre a correlação poderia melhorar os resultados.

Na referência (173) Perdew et al. propõem uma forma de reduzir a dependência com

os gradientes de densidade no funcional denominado *diminished* PBE (dPBE). Os autores inserem um parâmetro na correlação PBE (α) para controlar a contribuição do limite assintótico de gradientes reduzidos, analogamente ao parâmetro κ , associado à contribuição dos gradientes no termo de troca. Dessa forma, obtém-se a seguinte desigualdade

$$2^{1/3}(1+\kappa) + 0.7174(1-\alpha) \le 2.273.$$
(5.25)

Nosso objetivo com o *diminished* PBE seria substituir o lado direito da inequação 5.25 pelas variantes λ_{∞} ou $\lambda(N)$, conferindo se esse balanço com a correlação seria benéfico em átomos e moléculas. Na referência (173) as informações se restringem à inserção de α e testes adicionais em funcionais GGA, meta-GGA e correções de auto-interação. A seguir explicitamos a obtenção do termo linear em α da Eq.5.25 e como sua variação afeta κ .

Conforme introduzido no capítulo 3 (seção 3.2.3), a correlação PBE é dada em termos da energia de correlação do líquido de elétrons e_c somado a um termo dependente dos gradientes de densidade $H(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r}))$:

$$E_c^{PBE}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \left(e_c(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})) + H(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r})) \right)$$
(5.26)

$$H(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r})) = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + (At^2)^2} \right] \right\}.$$
 (5.27)

Na expressão de $H(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r}))$ temos

$$A = \frac{\beta}{\gamma \alpha} \frac{1}{exp(-e_c/\gamma \phi^3) - 1}$$
(5.28)

onde Perdew e colaboradores (173) inserem um parâmetro livre, α , diferentemente do PBE original, para controlar a contribuição do limite de gradientes reduzidos variando rapidamente na correlação $t \to \infty$. Nesse limite, $t \to \infty$,

$$H \rightarrow \gamma \phi^3 ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} A^{-1} \right\}$$
 (5.29)

$$= \gamma \phi^{3} \ln\{1 + \alpha [exp(-e_{c}/\gamma \phi^{3}) - 1]\}.$$
 (5.30)

Para $\alpha = 1$ (escolha original em PBE), $H \rightarrow -e_c$, de forma a anular a correlação. Para $\alpha = 0$ $H \rightarrow 0$, restando a correlação do líquido de elétrons uniforme. Em funcionais GGA caracteriza-se a contribuição dos gradientes de densidade relativo à LDA em termos de um fator de intensificação F_{xc} :

$$E_{xc}[n] = \int d^3 r e_x^{unif}(n(\mathbf{r})) F_{xc}(r_s, \zeta, s) , \qquad (5.31)$$

sobre o qual realizaremos a imposição do limite Lieb-Oxford, de modo local:

$$F_{xc}(r_s, \zeta, s) \le \lambda_{LO} \,. \tag{5.32}$$

Como temos o termo α na correlação, a condição de satisfação do limite Lieb-Oxford é portanto modificada. Para obtê-la, precisamos do limite de grandes gradientes ($t \rightarrow \infty$) de H, e o limite de baixas densidades $r_s \rightarrow \infty$ da Eq.5.30. É possível expandir e_c até a ordem de $1/r_s$ (64)

$$e_c(r_s \to \infty) = -\frac{d_0}{r_s} + \dots, \qquad (5.33)$$

Nesse regime, $e_c \rightarrow 0$, de onde obtemos o comportamento linear de $H \operatorname{com} \alpha$:

$$H = \gamma \phi^{3} \ln\{1 + \alpha [exp(-e_{c}/\gamma \phi^{3}) - 1]\}$$
(5.34)

$$\to \gamma \phi^3 \ln\{1 + \alpha [1 + (-e_c/\gamma \phi^3) - 1]\}$$
(5.35)

$$\rightarrow \gamma \phi^3 \ln\{1 + \alpha [-e_c/\gamma \phi^3]\} = \gamma \phi^3 \alpha [-e_c/\gamma \phi^3] = -\alpha e_c \qquad (5.36)$$

$$\rightarrow \alpha d_0/r_s$$
. (5.37)

No limite de gradientes grandes e baixas densidades temos a condição para F_{xc}^{dPBE} :

$$2^{1/3}(1+\kappa) + \chi(1-\alpha) \le \lambda_{LO}, \qquad (5.38)$$

onde $0 \le \kappa \le 0.804$ e $0 \le \alpha \le 1$. Para determinar a constante de linearidade χ , tomamos por exemplo, $\kappa = 0$, $\alpha = 0$, e a energia de troca e correlação será dada pelo líquido de elétrons

uniforme:

$$F_{xc}^{dPBE} = 2^{1/3} + \chi = e_{xc}(r_s, \zeta = 1)/e_x(r_s)$$
(5.39)

Como vimos na análise do limite Lieb-Oxford, para o líquido de elétrons no limite de baixas densidades $r_s \to \infty$, é possível expandir as energias até a ordem de $1/r_s$, regime para as quais existem parametrizações baseadas em cálculos Monte Carlo Quântico (64): $e_{xc}(r_s) =$ $-d_{xc}/r_s + ...,$ com $d_{xc}(\zeta) = 0.4582[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}]/2 + 0.4335 - 0.1310f(\zeta) +$ $0.0262f(\zeta)\zeta^4$, onde $f(\zeta) = [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2](2^{4/3} - 2)$. Para $\zeta = 1$, temos $d_{xc} =$ 0.905996. A densidade de energia de troca uniforme não-polarizada é conhecida, $e_x(r_s) =$ $-D_0/r_s$, onde $D_0 = 0.458165$. Ou seja,

$$\chi = \frac{d_{xc}}{D_0} - 2^{1/3} = 0.717523, \qquad (5.40)$$

que fornece, a menos do último dígito, a Eq.(16) da Ref.(173):

$$2^{1/3}(1+\kappa) + 0.7174(1-\alpha) \le 2.273.$$
(5.41)

Apresentada a forma da desigualdade de Lieb-Oxford para troca e correlação, podemos analisar como o comportamento de F_{xc}^{dPBE} é modificado ao alterar λ_{LO} . No regime extremo que maximiza F_{xc}^{dPBE} , temos que

$$F_{xc}^{dPBE} = 2^{1/3} (1+\kappa) + 0.7174(1-\alpha), \qquad (5.42)$$

com $0 \le \kappa \le 0.804$ e $0 \le \alpha \le 1$. Para um dado κ fixo, a relação entre F_{xc}^{dPBE} e α é linear, com derivada $\chi = 0.7174$, graficado na Fig. 5.15. Na Fig. 5.15 o eixo $\alpha = 1$ corresponde à escolha PBE original, e para que F_{xc}^{dPBE} não viole o limite Lieb-Oxford, $\kappa_{LO} = 0.804$. A escolha de $\kappa = 0$ remove completamente a troca GGA. Ao lado direito, em $\alpha = 1$ e $\kappa = 0$ temos a recuperação do resultado LDA spin-polarizado, $F_{xc}^{dPBE} = 2^{1/3}$. No eixo esquerdo,



Figura 5.15 – Mapeamento do fator de intensificação F_{xc} da proposta diminished PBE (dPBE) em termos de α para diversos valores de κ fixos. A linha horizontal em preto representa o limite Lieb-Oxford $\lambda_{LO} = 2.273$, e em cinza em ordem decrescente: a conjectura $\lambda_{OC} = 2.00$, o valor mínimo $\lambda_{min N=2} = 1.67$ e o valor em N=1, $\lambda_{N=1} = 1.48$. Observe que, dado um limite máximo constante, reduzir α abaixo de 1 corresponde a passar para retas de κ também menor.

em $\alpha = 0$, podemos determinar o máximo valor de κ sem violar o limite LO,

$$F_{xc}^{dPBE}(\alpha = 0, \kappa) = 2.273 \quad \Rightarrow \quad \kappa = 0.2347.$$
 (5.43)

Na Fig. 5.15 ilustramos também como seriam as curvas ao modificar a constante $\lambda_{\infty} = \lambda_{LO} \text{ por } \lambda_{OC2} = 2.0$, o valor mínimo de N = 2, $\lambda_{min N=2} = 1.67$, e o valor $\lambda_{N=1} =$ 1.48 Essas constantes são denotadas pela linha preta (LO) e cinzas. Notemos que para $\lambda_{OC2} =$ 2.00, que corresponde a $\kappa = 0.5874$ no PBE original, a contribuição de gradientes reduzidos da troca já é reduzida.

Fisicamente, conforme α e κ diminuem, menor é a contribuição dos gradientes, ou seja, mais próximo de um funcional de troca e correlação LDA. Ou seja, podemos esperar que o funcional *diminished* PBE forneça resultados semelhantes à redução do limite Lieb-Oxford (que como vimos, reduz κ). Testes preliminares confirmaram o aumento da energia total em átomos e moléculas. Seria possível também investigar empiricamente o desempenho de valores intermediários de α e κ , porém nos focamos apenas na análise formal desse funcional e concluímos que não seria um funcional *per se* interessante para moléculas. Convém observar que no artigo onde dPBE é proposto, o mesmo é utilizado acoplado à correções de autointeração e funcionais meta-GGA com valores muito baixos de κ e α ; os testes para dPBE (sozinho) com $\kappa = 0.02$ e $\kappa = 0.05$ geram uma forte piora de energias de atomização e alturas de barreiras de reação (173), pois tais valores de κ na prática correspondem a um funcional LDA.

Como vimos, a redução da condição de Lieb-Oxford em certo sentido remove contribuições de gradientes do funcional PBE, deteriorando propriedades energéticas de moléculas comuns. Por outro lado, a redução do caráter GGA poderia ser mais favorável em sistemas estendidos, onde a contribuição de gradientes não é tão expressiva quanto em moléculas. Na seção seguinte abordamos esta possibilidade.

5.4.2 Modificação da família de funcionais $PBE(\beta,\mu)$

Até esse momento, as conclusões sobre o desempenho do funcional PBE com o vínculo Lieb-Oxford reduzido foram baseadas em testes com átomos e pequenas moléculas. Dentre as conclusões, podemos afirmar que a redução do limite Lieb-Oxford causa uma supressão do fator de intensificação da troca, e consequente diminuição dos gradientes, de maneira a tornar o funcional mais próximo da LDA. Nesse sentido, seria muito interessante aplicar esse PBE modificado em sistemas que não necessitam de tantos gradientes, como sistemas estendidos. Em sólidos, a LDA é bem-sucedida, embora em alguns sistemas PBE tenha desempenho superior. Acreditamos que PBE com o vínculo de Lieb-Oxford modificado resultaria em um funcional de desempenho intermediário. Trabalhos recentes modificando PBE em outros vínculos (expansão em gradientes), outros parâmetros, e outras formas de fatores de intensificação F_{xc} como PBEsol (88), Wu-Cohen (86), SOGGA (87) e PBE(β,μ) (89), indicam que é possível obter resultados cada vez melhores ainda no nível semilocal, sem necessitar de funcionais orbitais ou meta-GGAs.

Como vimos anteriormente, na construção de PBE, alguns parâmetros foram inseridos de forma a satisfazer determinadas propriedades conhecidas. Os valores desses parâmetros não são ajustados, mas determinados por cálculos de alta precisão ou resultados exatos em regimes bem estabelecidos. Dentre os parâmetros não-empíricos de PBE, $\mu e \kappa$ aparecem no termo de intensificação da troca F_x , e β na correlação F_c . Na construção original de PBE (79), o parâmetro β é determinado de forma a satisfazer a expansão em gradientes de segunda ordem da energia de correlação no limite de alta densidade de sistemas que variam fracamente, com $\beta^{GE} = 0.066725$ (70). Para que os funcionais de troca e correlação PBE combinados reproduzissem a função resposta LDA do jélio, μ é determinado por $\mu = \frac{\pi^2}{3}\beta^{GE} = \mu = 0.21951$. Além de μ , o fator de intensificação da troca possui um parâmetro para satisfazer o limite Lieb-Oxford em sistemas polarizados, de modo que $\kappa = \frac{\lambda_{LO}}{2^{1/3}} - 1 = 0.804$, onde $\lambda = \lambda_{LO} = 2.273$.

Essa particular combinação de vínculos fez PBE muito bem-sucedido na química e física. No entanto, essa escolha não é única, e foi reconsiderada recentemente pelos próprios desenvolvedores de PBE, no funcional revisado para sólidos denominado PBEsol (88). Recentemente a Ref.(89) observou que de modo mais geral, PBE e PBEsol pertencem a uma família de funcionais gerados a partir da mudança dos parâmetros de PBE, denominada PBE (β, μ) . PBE original, na notação de Pedroza *et al.* se torna PBE (G_c, J_r) , indicando que a escolha de β foi feita a partir da expansão em gradientes da correlação, e μ a partir da função resposta do jélio. Como neste trabalho consideraremos mudanças no parâmetro κ , referente à mudança da condição de Lieb-Oxford, definimos uma nova notação PBE (β, μ, λ) , onde PBE (G_c, J_r, LO) corresponde a PBE original.

Inspirados no trabalho de PBEsol, a Ref.(89) explorou outras três formas de escolha dos parâmetros β e μ . Em PBE (G_c, G_x) β e μ são ambos determinados a partir de expansões em gradientes; em outra, PBE (J_s, J_r) , β e μ são ambos determinados a partir dos dados de jélio: μ a partir da função resposta (como em PBE), e β a partir da energia de superfície **Tabela 5.8** – Parâmetros dos funcionais GGA sob investigação. No primeiro bloco, incluímos a LDA para comparação, e seus valores respectivos em parênteses, pois esses parâmetros são definidos apenas nas GGAs. Nessa notação, os dois primeiros funcionais no segundo bloco correspondem a PBE = PBE(G_c , J_r , LO) (79) e PBEsol = PBE(J_s , G_x , LO) (88); os outros três funcionais são as modificações PBE(β , μ) propostas pela Ref.(89). O último bloco de funcionais apenas reduz o valor da constante de Lieb-Oxford para o máximo valor observado empiricamente, o limite de baixas densidades do líquido de elétrons, que fornece $\lambda_{EL} = 1.9555$.

Funcional	β	μ	λ
LDA	(0)	(0)	(1)
$PBE(G_c, J_r, LO)$	0.067	0.21951	2.273
$PBE(J_s, G_x, LO)$	0.046	0.12346	2.273
$PBE(J_s, J_r, LO)$	0.046	0.15133	2.273
$PBE(G_c, G_x, LO)$	0.067	0.12346	2.273
$PBE(J_r, G_x, LO)$	0.038	0.12346	2.273
$PBE(G_c, J_r, EL)$	0.067	0.21951	1.9555
$PBE(J_s, G_x, EL)$	0.046	0.12346	1.9555
$PBE(J_s, J_r, EL)$	0.046	0.15133	1.9555
$PBE(G_c, G_x, EL)$	0.067	0.12346	1.9555
$PBE(J_r, G_x, EL)$	0.038	0.12346	1.9555

do jélio (como em PBEsol). Finalmente, em PBE (J_r, G_x) obtém β a partir da resposta do jélio mas com μ a partir da expansão em gradientes (procedimento invertido de PBE). Neste trabalho incluímos a modificação de κ , reduzindo λ_{LO} para o máximo valor observado em sistemas físicos, o limite de baixas densidade do líquido de elétrons $\lambda_{EL} = 1.9555$. Os valores desses parâmetros são apresentados na Tabela 5.8.

Na Fig. 5.16 exibimos os fatores de intensificação dessa família de funcionais PBE(β,μ). À esquerda, o termo pertencente à troca cresce monotonicamente, e as cinco primeiras curvas têm $\lambda = \lambda_{LO}$. Em linhas mais finas, exibimos como PBE(β,μ) é modificado com a redução $\lambda_{EL} = 1.9555$. Ao lado direito da Fig. 5.16 ilustramos o fator da correlação, que é dependente do raio de Wigner-Seitz r_s, e independe de λ . É importante observar que algumas das curvas apresentam-se superpostas, devido à uma mesma escolha de parâmetros β e μ .

Somando-se as duas contribuições da Fig. 5.16 obtemos o gráfico da Fig. 5.17 para diferentes valores de r_s . As curvas em linhas preenchidas correspondem aos funcionais da família PBE(β,μ), graficadas em termos do gradiente reduzido s. Notem que o valor em s =0 corresponde ao resultado LDA, de maneira que praticamente todos os funcionais (salvo



Figura 5.16 – Fatores de intensificação de troca F_x e de correlação F_c dos funcionais $PBE(\beta,\mu,\lambda)$ para diferentes valores de gradientes reduzidos s e raios de Wigner-Seitz r_s (em unidades de raio de Bohr a₀).

 $PBE(G_c, G_x)$) apresentam comportamento delimitado por PBE e LDA.

Diversos trabalhos na literatura (88, 149) reportaram melhora dos resultados em sólidos com o funcional PBEsol, ilustrado na linha verde preenchida. Esse funcional produz uma redução do fator de intensificação PBE, que pelos gráficos da Fig. 5.17 é também reproduzida pelos funcionais da família PBE(β , μ), ou seja, todos apresentam fortes indicadores de que teriam desempenho similar e benéfico com relação a PBE original, em sólidos. A redução do vínculo de Lieb-Oxford para λ_{EL} é apresentada em linhas pontilhadas, acentuando ainda mais a redução das curvas de F_{xc}.

5.4.3 Constantes de rede de sólidos

Os funcionais $PBE(\beta,\mu)$ foram testados em 60 sólidos, através da colaboração com o grupo de Peter Blaha (Philipp Haas e Fabien Tran) da Universidade de Tecnologia de Viena, empregando o código wien2k (174), o qual realiza os cálculos Kohn-Sham utilizando o método FP-(L)APW + lo (*full-potential (linearized) augmented plane-wave and local orbitals*) (175).



Figura 5.17 – Fatores de intensificação de troca e correlação F_{xc} dos funcionais $PBE(\beta,\mu,\lambda)$ para diferentes valores de gradientes reduzidos s e raios de Wigner-Seitz r_s (em unidades de raio de Bohr a₀).

Todos os cálculos foram convergidos com relação ao número de pontos k e ao tamanho do conjunto de base. Foram incluídos efeitos de spin-órbita para sólidos contendo átomos de Ba, Ce, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, Pb, e Th. Os valores experimentais foram retirados da Ref.(176, 177) e incluem correções de ponto zero.

Na Fig. 5.18 e na Fig. 5.19 apresentamos resultados de constantes de rede para os 60 sólidos, que incluem diversas estruturas, sendo 28 sólidos elementares e 32 sólidos compostos. Os gráficos mostram os erros percentuais relativos (RE) das constantes de redes:

$$\mathsf{RE}(\%) = 100 * \frac{\mathsf{calc} - \mathsf{exp}}{\mathsf{exp}} \,. \tag{5.44}$$



Figura 5.18 – Erros percentuais relativos de constantes de rede de 28 sólidos elementares e compostos. No quadro acima, exibimos os resultados dos funcionais da família PBE(β , μ , LO), com a constante de Lieb-Oxford original λ_{LO} , e no quadro abaixo, os resultados dos funcionais da família PBE(β , μ , EL), com o máximo valor do líquido de elétrons λ_{EL} . Em ambos os gráficos incluímos a LDA para comparação. As legendas em parênteses no eixo x correspondem às estruturas A1 = cúbica de face centrada (fcc), A2 = cúbica de corpo centrado (bcc), A4 = diamante.

Os resultados dos funcionais da família PBE(β , μ , EL), com a constante de Lieb-Oxford reduzida λ_{EL} , exibem um deslocamento das curvas para baixo, em direção à LDA, devido à supressão do termo de troca, conforme vimos nas Fig. 5.17. Essa redução dos erros relativos beneficia PBE, que superestimava demais as constantes de rede, porém prejudica os demais funcionais que já haviam corrigido essa tendência. Verifica-se que os erros dos funcionais da família PBE(β , μ , EL) são maiores que PBE(β , μ , LO), exceto por PBE.

É interessante observar como há uma dispersão maior dos erros das constantes de rede nos sólidos de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Nesses elementos o funcional PBE(G_c , G_x) (em vermelho) exibe comportamento distinto, afastando-se da LDA e aproximandose de PBE, o que pode indicar a presença de gradientes de densidade, visto que esse funcional



considera os coeficientes da expansão em gradientes reduzidos.

Figura 5.19 – Erros percentuais relativos de constantes de rede de 32 sólidos compostos. No quadro acima, apresentamos os resultados dos funcionais da família PBE(β , μ , LO), com a constante de Lieb-Oxford original λ_{LO} , e abaixo, os resultados dos funcionais da família PBE(β , μ , EL), com o máximo valor do líquido de elétrons λ_{EL} . Em ambos os gráficos incluímos a LDA para comparação. As legendas em parênteses no eixo x correspondem às estruturas B1 = cristal de sal (NaCl), B2 = cloreto de césio (CsCl), B3 = blenda cúbica (ZnS), and C1 = fluorita (CaF₂).

Os funcionais da família PBE(β , μ), se comportam na imensa maioria dos casos, entre os funcionais LDA e PBE, representados em amarelo e azul. Esse resultado é coerente com os gráficos da Fig. 5.17, onde a curva azul delimitava PBE, e o valor em s = 0 correspondia à LDA. O único funcional que se destaca na Fig. 5.17 por diminuir o fator de intensificação abaixo do valor LDA é PBE(G_c , G_x), funcional que na Fig. 5.18, é o único a superestimar os erros de PBE. Percebe-se que o ordenamento dos fatores de intensificação na Fig. 5.17 prevalece na Fig. 5.18, por exemplo, PBE(J_r , J_s) (em ambas as figuras, em laranja), é a curva mais próxima de PBE, e PBE(G_c , G_x) (em vermelho) é a curva mais próxima da LDA. Os erros médios e relativos dos funcionais $PBE(J_s, G_x, LO) = PBEsol, PBE(J_s, J_r, LO)$, $PBE(J_s, J_r, LO), PBE(G_c, G_x, LO)$ e $PBE(J_r, G_x, LO)$ são muito semelhantes, de forma que não é possível afirmar qual seria o funcional mais indicado para sólidos.

5.5 Considerações finais

Neste capítulo esclarecemos primeiramente se determinadas classes de funcionais locais e semilocais satisfazem o limite de Lieb-Oxford, e para aqueles funcionais que implementam esta propriedade como um *vínculo*, como uma possível redução do valor da constante de Lieb-Oxford modificaria a performance em átomos, moléculas e sólidos. Dentre as diversas GGAs propostas na literatura, PW91 e PBE são as primeiras a satisfazer o limite Lieb-Oxford local, sendo que somente PBE considera o valor da constante de Lieb-Oxford em sua forma funcional. Vale notar que este funcional é ponto-de-partida de diversos outros funcionais GGA (revPBE (84), RPBE (85), WC (86), PBEsol (88), PBE(β,μ) (89)), meta-GGA (PKZB (178), TPSS (92)) e hiper-GGA (PSTS (103)). PBE foi portanto escolhido como laboratório teórico para as modificações do valor de λ_{LO} .

Neste trabalho também ressaltamos que Lieb e Oxford deduziram que a constante máxima pode ser reduzida se fixado o número de partículas do sistema. Essa dependência foi considerada através de uma interpolação $\lambda(N)$, que devido à rápida convergência, afeta mais sensivelmente sistemas com poucas partículas, como átomos leves (Z = 1 a 4). Para moléculas, a implementação de uma versão de PBE dependente do número de partículas esbarra na preservação da consistência em tamanho, o que torna a dependência com N menos importante. A inserção dessa dependência explícita N nos funcionais da densidade melhorou resultados de afinidades eletrônicas nos átomos de H, He, Li e Be, propriedade de difícil descrição em funcionais comuns devido à instabilidade de ânions, e para os potenciais de ionização do He e Be. No entanto, não tivemos uma melhora sistemática das propriedades com um único funcional, e diversos resultados corretos de PBE foram fortemente deteriorados. A redução de λ_{LO} e a inserção de N são mais benéficas quando PBE subestima o resultado de referência.

De modo geral, observamos que as versões modificadas de PBE produziram o aumento da energia total, das energias de ligação, dos potenciais de ionização, afinidades eletrônicas e gap fundamental, e a redução dos comprimentos de ligação e das constantes de rede. Estes resultados todos podem ser compreendidos analisando-se como a redução de λ_{LO} modifica a forma do funcional. A redução de λ_{LO} provoca a diminuição do parâmetro κ e do fator de intensificação da troca F_x , reduzindo o módulo da energia de troca e aumentando a energia total, como verificado. Essa redução do fator de intensificação pode ser interpretada como uma diminuição do "caráter GGA" PBE, indo em direção às tendências LDA. As versões modificadas exibem energias de ligação maiores e comprimentos de ligação menores relativo a PBE, tanto em moléculas como em sólidos, tendências características da LDA. Esta perspectiva se aplica a mudanças em outros funcionais da família PBE, como o diminished PBE, PBEsol e PBE(β,μ), cujos fatores de intensificação reduzidos são muito convenientes para sistemas estendidos. Convém observar que o aumento de κ , que provoca o aumento de F_x e violação do limite Lieb-Oxford, proposta por Zhang e Yang, produz o efeito reverso, aumentando as distâncias de equilíbrio e diminuindo as energias (84, 163).

Essa perspectiva simples de como a redução do valor da constante de Lieb-Oxford nos funcionais da família PBE produz funcionais intermediários entre PBE e a LDA é muito esclarecedora, e ao mesmo tempo evidencia a forte limitação da forma funcional PBE. Por um lado, propriedades energéticas moleculares e de adsorção são melhor descritas por funcionais que exibem um aumento de F_x , como revPBE e RPBE, porém os mesmos são inadequados para sólidos, os quais são bem descritos por funcionais com F_x menor que PBE. Por outro lado, diversos funcionais semilocais com bom desempenho em sólidos, que incluem PBEsol, AM05, SOGGA e PBE(β,μ), têm fatores de intensificação similares, e todos deterioram propriedades moleculares relativo a PBE. Estes resultados ilustram a dificuldade de se alcançar um funcional universal através de funcionais explícitos da densidade.

6 Construção de hiper-GGAs via limite de Lieb-Oxford

"Se as coisas são inatingíveis... ora! Não é motivo para não querê-las... Que tristes os caminhos, se não fora A mágica presença das estrelas!" Mário Quintana, em Das utopias



Neste capítulo abordaremos a utilização do limite de Lieb-Oxford como ponto-departida para a construção de funcionais do tipo hiper-GGA, que incluem a troca exata como ingrediente orbital. Convencionalmente, o limite de Lieb-Oxford é empregado nas GGAs apenas como ajuste de um parâmetro em uma função local. Neste capítulo, o limite é empregado globalmente, em seu sentido original, e define a própria forma funcional. Esta formulação permite também uma nova perspectiva sobre o funcionamento dos funcionais híbridos, suas origens e estrutura. A presente hiper-GGA foi desenvolvida não-empiricamente, adicionando-se vínculos, e é atualmente a única hiper-GGA sem parâmetros ajustados. Como passo inicial, a implementação foi realizada pós-autoconsistentemente. Os primeiros resultados de energia de correlação demonstram que a iniciativa foi bem-sucedida.

6.1 Introdução

6.1.1 Funcionais hiper-GGA

Como vimos no capítulo 3, seção 3.2.4, a inserção de variáveis orbitais permite uma flexibilidade muito maior na construção de funcionais aproximados, e continuamente novas abordagens orbitais têm sido desenvolvidas para corrigir erros das aproximações locais e inserir a física da não-localidade. Recentemente diversos funcionais denominados hiper-GGAs foram propostos além dos híbridos tradicionais, em particular híbridos locais e funcionais baseados na conexão adiabática.

No formalismo de conexão adiabática, a energia de troca e correlação é definida através da integração sobre a constante de acoplamento α (91, 94)

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 W_{xc}^{\alpha}[n] d\lambda \,. \tag{6.1}$$

Na equação acima, o parâmetro α conecta o limite do hamiltoniano Kohn-Sham não-interagente ao hamiltoniano interagente Coulombicamente. Nesse formalismo, o integrando é obtido através de (91)

$$W_{xc}^{\alpha}[n] = \langle \Psi^{\alpha} | U | \Psi^{\alpha} \rangle - E_H[n].$$
(6.2)

Embora o formalismo seja exato, o problema de se descrever a interação eletrônica persiste. Embora a forma exata de $W^{\alpha}_{xc}[n]$ seja conhecida (Eq. 6.2), não sabemos como $\langle \Psi^{\alpha} | \hat{U} | \Psi^{\alpha} \rangle$ se comporta em termos de λ . No extremo não-interagente ($\alpha = 0$) e interagente $(\alpha = 1)$, temos que

$$W_{xc}^{\alpha=0}[n] = \langle \Psi^{\alpha=0} | \hat{U} | \Psi^{\alpha=0} \rangle - E_H[n] = E_x[n]$$
(6.3)

$$W_{xc}^{\alpha=1}[n] = \langle \Psi^{\alpha=1} | \hat{U} | \Psi^{\alpha=1} \rangle - E_H[n] = W_{xc}[n].$$
(6.4)

Como vimos na seção 3.2.4, funcionais aproximados tratam bem o extremo em $\alpha = 1$, porém não conseguem reproduzir a não-localidade da troca exata em $\alpha = 0$. Na Fig. 6.1, ilustramos como um funcional da densidade aproximado não reproduz o resultado exato da integração via constante de acoplamento. O comportamento de W_{xc} decrescente monotonicamente com α é uma das propriedades exatas conhecidas (37). Uma série de propriedades exatas são utilizadas para a construção de funcionais para W_{xc}^{α} . Como o extremo em $\alpha = 0$ corresponde à troca exata, muitos desses funcionais pertencem à classe de hiper-GGAs (104).



Figura 6.1 – Esboço do comportamento exato do funcional E_{xc}^{α} em função da constante de acoplamento α , em vermelho, e tendências típicas dos funcionais da densidade aproximados (DFA), em azul. As contribuições de energias E_x , $E_c = -T_c$ são ilustradas através das áreas em azul, amarelo e verde. A área do retângulo que abrange $E_c - T_c$ corresponde à correlação Coulombiana W_c .

Na Fig. 6.1 ilustramos também o funcional "half-and-half" (H & H) de Becke (95), que conforme a Eq. 3.57, realiza uma aproximação trapezoidal da área E_{xc} , ilustrada na aproximação linear (em cinza pontilhado). Embora seu desempenho não fosse muito superior, a combinação de troca exata e funcionais aproximados marca o início dos funcionais híbridos – alguns denominam o "fim da DFT pura" (179). Visto que a transição entre os dois extremos é monotônica, a forma foi generalizada considerando-se um coeficiente *b* entre 0 e 1 para a mistrura da troca:

$$E_{xc}^{hib}[n] = b E_x + (1-b) E_x^{aprox} + E_c^{aprox}, \qquad (6.5)$$

onde um termo de correlação aproximado é adicionado de forma *ad hoc*. Kümmel e Kronig (91) interpretam essa combinação em termos de correlações estáticas e dinâmicas. Funcionais aproximados semilocais descreveriam muito bem os efeitos de correlações dinâmicas, que são um efeito de curto alcance, daí a necessidade do último termo da Eq. 6.5. Na troca, a inserção da troca exata minimizaria os erros de correlação estática do funcional aproximado (91) . No entanto, resultados recentes (66, 180) mostram que é o método Hartree-Fock que apresenta excesso de erro de correlação estática, e que o denominado erro de delocalização (ou erro de auto-interação de muitos elétrons) de funcionais aproximados e do método Hartree-Fock apresentam tendências opostas (181, 182), ao passo que os funcionais híbridos têm um desempenho entre Hartree-Fock e o funcional puro (182).

A classe recente de híbridos locais estende a abordagem dos híbridos tradicionais a densidades de energias (102):

$$E_{xc}^{hib.local} = \int d^3r \ n(\mathbf{r}) \{ f(\mathbf{r}) \ e_x(\mathbf{r}) + [1 - f(\mathbf{r})] \ e_x^{aprox}(\mathbf{r}) + e_c^{aprox}(\mathbf{r}) \}$$
(6.6)

$$= \int d^3 r \ n(\mathbf{r}) \{ e_x(\mathbf{r}) + [1 - f(\mathbf{r})] [e_x^{aprox}(\mathbf{r}) - e_x(\mathbf{r})] + e_c^{aprox}(\mathbf{r}) \}, \quad (6.7)$$

onde a mistura de troca exata e aproximada varia dependendo das propriedades locais de cada sistema, através da função local $f(\mathbf{r})$. Um dos principais fatores de mistura é o fator de Becke

$$f(\mathbf{r}) = 1 - \frac{\tau_W}{\tau} \,, \tag{6.8}$$

que foi desenvolvido como fator de detecção de autointeração. Na expressão acima, τ é a densidade de energia cinética (Eq. 3.54) e τ_W a densidade de energia cinética de von Weiszäcker (Eq. 3.55), exata para sistemas de um elétron. O desenvolvimento de fatores locais de mistura

procura remover os erros de auto-interação e adicionar efeitos de correlação estática, ausentes nos funcionais semilocais. Jaramillo *et al.* definem a energia de correlação não-dinâmica como a diferença entre e_x e e_x^{aprox} (102). Perdew *et al.* afirmam que esta é uma medida do erro de não-localidade do funcional aproximado (103).

Arbuzinikov e Kaupp (97) propuseram formas de construção de híbridos locais nãoempíricos considerando propriedades exatas das LDAs e GGAs nos fatores locais de mistura, porém estes funcionais não demonstraram resultados com precisão química aceitável. Perdew *et al.* afirmam que, ao utilizar a troca exata de forma completa é necessário equilibrar a inserção da não-localidade da correlação, e estimam que para descrever a correlação não-local de forma completa sejam *necessários pelo menos cinco parâmetros empíricos* (103). Embora a hiper-GGA recém-proposta por Perdew, Staroverov, Tao e Scuseria, denominada PSTS (103), busque satisfazer vínculos exatos, os autores afirmam não ser possível provar a condição de negatividade da correlação, e que a condição de Lieb-Oxford seja satisfeita para todas as densidades possíveis. Segundo os autores, estes vínculos seriam mais simples de se assegurar em funcionais semilocais do que em híbridos locais.

De modo geral, a literatura de funcionais hiper-GGAs é muito recente, e diversas abordagens estão sendo testadas. Ao longo deste trabalho percorremos uma linha de pesquisa paralela a esses desenvolvimentos, porém de forma independente. A seguir faremos uma discussão da estrutura funcional proposta.

6.2 Construção da forma funcional

6.2.1 Estrutura algébrica

Apresentamos a seguir uma proposta muito simples para construção de funcionais em termos de propriedades exatas da energia de troca e correlação.

Seja um funcional da densidade $\mathscr{E}[n]$ restrito por um limite superior $\mathcal{L}_{\mathcal{S}}[n]$ e um limite inferior $\mathscr{L}_i[n]$

$$\mathcal{L}_{\mathcal{S}}[n] \ge \mathscr{E}[n] \ge \mathscr{L}_{i}[n] , \qquad (6.9)$$

sendo que $\mathscr{E}[n]$ pode ser descrito por uma interpolação entre os seus limites superior e inferior, conectados por um funcional $\beta[n] \in [0, 1]$, na seguinte forma

$$\mathscr{E}[n] = \beta[n] \cdot \mathcal{L}_{\mathcal{S}}[n] + (1 - \beta[n]) \cdot \mathscr{L}_{i}[n].$$
(6.10)

Isolando $\beta[n]$ da Eq. 6.10, temos o funcional que conecta os extremos das inequações, dentro dessa forma proposta:

$$\beta[n] = \frac{\mathscr{L}_i[n] - \mathscr{E}[n]}{\mathscr{L}_i[n] - \mathcal{L}_{\mathcal{S}}[n]} \,. \tag{6.11}$$

Na prática desejaremos que as aproximações de β reproduzam o comportamento da forma funcional exata da Eq. 6.11. Cabe ressaltar que caso haja cancelamentos entre os funcionais \mathscr{E} , $\mathcal{L}_{\mathcal{S}}$ e \mathscr{L}_i , a forma proposta pode ser implementada de modo mais conveniente. Podemos definir $\gamma[n] = 1 - \beta[n]$ equivalentemente, de forma a apenas mudar as componentes que surgem no numerador da Eq. 6.11:

$$\gamma[n] = \frac{\mathscr{E}[n] - \mathcal{L}_{\mathcal{S}}[n]}{\mathscr{L}_{i}[n] - \mathcal{L}_{\mathcal{S}}[n]} .$$
(6.12)

Aplicaremos esta proposta às desigualdades das energias de troca e correlação*

$$0 \ge E_x[n] \ge E_{xc}[n] \ge W_{xc}[n] \ge \lambda E_x^{LDA}[n] \ .$$

Consideremos por exemplo, $\mathscr{E} = E_{xc}$, com o limite superior $\mathcal{L}_{\mathcal{S}} = E_x$, e dois limites inferiores, (i) $\mathscr{L}_i = W_{xc}$ e (ii) $\mathscr{L}_i = \lambda E_x^{LDA}$. Para o primeiro caso, temos

$$E_x[n] \ge E_{xc}[n] \ge W_{xc}[n] , \qquad (6.13)$$

onde propomos a aproximação

$$E_{xc}[n] = \beta[n] \cdot E_x[n] + (1 - \beta[n]) \cdot W_{xc}[n], \qquad (6.14)$$

que, devido à inserção de troca exata, pode ser considerada uma forma de hiper-GGA. Isolando $\beta[n]$,

$$\beta[n] = \frac{W_{xc}[n] - E_{xc}[n]}{W_{xc}[n] - E_{x}[n]}$$
(6.15)

$$= -\frac{T_c[n]}{W_c[n]} . (6.16)$$

O funcional da Eq. 6.16 tem uma forma simples, em termos de T_c e W_c , já explorada em trabalhos anteriores. Em 1996 Baerends *et al.* (183) também deduziram a Eq. 6.16, e através de cálculos precisos de $-T_c$ e W_c para 14 átomos, obtiveram em média a razão $\tilde{\beta} \approx 0.45$. Perdew e colaboradores (184) também desenvolveram a Eq. 6.16 (no mesmo ano, de modo independente), na tentativa de entender o desempenho superior apresentado pelos funcionais

^{*} Nas equações seguintes, adotaremos $\lambda = \lambda_{LO}$ por simplicidade. Somente no final do capítulo consideraremos a redução do valor de λ_{LO} .

híbridos, via teoria de conexão adiabática. Na Ref. (184) os autores desenvolvem uma tentativa de construção de um híbrido não-empírico. No entanto, separar as componentes T_c e W_c de E_c não tornou mais fácil descrever os efeitos de correlação, e estas tentativas foram abandonadas até o ressurgimento dos funcionais de conexão adiabática. De fato, ambos funcionais, de conexão adiabática e a hiper-GGA da Eq. 6.14, tentam aproximar o mesmo intervalo de energias da Eq. 6.13.

Uma expressão alternativa é obtida usando o outro limite inferior, $\mathscr{L}_i = \lambda E_x^{LDA}$, que corresponde ao limite de Lieb-Oxford:

$$E_x[n] \ge E_{xc}[n] \ge \lambda E_x^{LDA}[n], \qquad (6.17)$$

intervalo para o qual (107) construímos o funcional hiper-GGA

$$E_{xc}[n] = \beta[n] \cdot E_x[n] + (1 - \beta[n]) \cdot \lambda E_x^{LDA}[n].$$
(6.18)

Nesse intervalo temos uma relação conveniente entre o funcional $\mathscr{E} = E_{xc}$ e seu limite superior, $\mathcal{L}_{\mathcal{S}} = E_x$, de modo que escolhemos escrever

$$\gamma[n] = 1 - \beta[n] = \frac{E_{xc}[n] - E_x[n]}{\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x[n]}$$
(6.19)

$$= \frac{E_c[n]}{\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x[n]} . \tag{6.20}$$

Ou seja, a forma funcional exata do funcional conector é razoavelmente simples e apresenta E_c , e não W_c , o que muito favorável, pois todo o conhecimento já disponível para E_c poderia ser empregado para obter um $\tilde{\gamma}[n]$ aproximado. Essa construção pode ser realizada exigindo-se vínculos exatos de E_c , sem a necessidade de parametrização. Além disso, a presença da troca exata e aproximada no denominador é um outro fator que simplifica a aplicação de $\gamma[n]$ aproximado. O grande desafio do método de conexão adiabática corresponde à descrição de W_{xc} , que embora providencie um intervalo mais estreito, é um termo de difícil acesso. Para essa particular sequência de desigualdades, a forma funcional do limite inferior de Lieb-Oxford simplifica a hiper-GGA proposta, e até o nosso conhecimento ainda não foi explorada como forma de construção de funcionais não-empíricos.

6.2.2 Conexão com híbridos

Ao observar a composição do funcional proposto, a partir de inequações de funcionais,

$$E_{xc}[n] = \beta[n] E_x[n] + (1 - \beta[n]) \lambda E_x^{LDA}[n]$$
(6.21)

identificamos a mesma forma funcional de híbridos com um parâmetro empírico:

$$E_{xc}^{hib}[n] = b E_x[n] + (1-b) E_x^{aprox}[n] + E_c^{aprox}[n], \qquad (6.22)$$

que adicionam uma porção de troca exata E_x à troca de uma aproximação da densidade, LDA ou GGA.

É interessante notar que através desta conexão entre a forma dos dois funcionais, a constante *b* pode ser interpretada como *uma aproximação do funcional* $\beta[n]$. Além disso a correspondência exige que no funcional híbrido, a constante de Lieb-Oxford λ seja *reduzida para* 1, modificação em acordo com os resultados do capítulo 3. Essa aproximação da constante de Lieb-Oxford seria compensada empiricamente pela adição de um termo negativo E_c^{DFT} .

De forma análoga aos híbridos locais, o funcional da Eq. 6.21 poderia ser estendido a uma versão com densidades de energias

$$e_{xc}[n] = \beta[n] e_x[n] + (1 - \beta[n]) \lambda e_x^{hom}[n], \qquad (6.23)$$

onde emprega-se o limite de Lieb-Oxford local e a densidade de troca do líquido de elétrons homogêneo. No entanto, devido às dificuldades de implementação de funcionais orbitais, continuaremos a explorar apenas a versão global da hiper-GGA proposta.

6.2.3 Hiper-GGA para correlação

Notemos que o intervalo de E_{xc} escolhido

$$E_x[n] \ge E_{xc}[n] \ge \lambda E_x^{LDA}[n], \qquad (6.24)$$

pode ser restrito somente aos efeitos de correlação, subtraindo a troca E_x :

$$0 \ge E_c[n] \ge \lambda_{LO} E_x^{LDA}[n] - E_x[n], \qquad (6.25)$$

onde os extremos são descritos pelo limite de um elétron ($E_c = 0$), e pelo limite inferior de Lieb-Oxford descontados os efeitos de troca. Subtraindo E_x da hiper-GGA de E_{xc} proposta, obtemos

$$E_{xc}[n] - E_x[n] = \beta[n]E_x[n] + (1 - \beta[n])\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x[n],$$

$$E_c[n] = (\beta[n] - 1)E_x[n] + (1 - \beta[n])\lambda E_x^{LDA}[n],$$

$$E_c[n] = (1 - \beta[n])(\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x[n]),$$

Ou seja, podemos formular um funcional de correlação contendo a energia de troca local e exata em sua estrutura:

$$E_c[n] = \gamma[n](\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x[n]), \qquad (6.26)$$

onde $\gamma[n] = 1 - \beta[n]$, com $\gamma \in [0, 1]$. Esse funcional de correlação aproximado pode ser posteriormente adicionado à troca exata, a frações de troca, ou a um funcional de troca aproximado. Neste trabalho desenvolveremos diferentes formas de construir $\gamma[n]$ (e consequentemente, funcionais de correlação E_c^{HGGA}) inserindo vínculos exatos de E_c , sem incluir parâmetros ajustados.

6.3 Inserção de vínculos

6.3.1 Líquido de elétrons

Consideraremos a adição de algumas propriedades exatas de E_c a começar pela satisfação do líquido de elétrons homogêneo (HEL[†]). Como vimos anteriormente, o líquido de elétrons é um sistema muito importante, paradigma para elétrons interagentes em um metal. A densidade dos elétrons de valência do *bulk* é aproximadamente descrita por esse modelo, onde a densidade eletrônica é constante, uniformemente distribuída espacialmente. A satisfação do líquido de elétrons uniforme foi ponto-de-partida para a classe de funcionais LDA, e é uma propriedade satisfeita por muitos funcionais.

Para o líquido de elétrons homogêneo são conhecidas as expressões da densidade de energia de troca, e diversas parametrizações para correlação, conforme discutido no capítulo 3. O funcional de energia de troca e correlação HEL, em densidades constantes \overline{n} , é dado exatamente pela forma da LDA:

$$\begin{split} E_x^{HEL}[\overline{n}] &= \int d^3 r \, \overline{n}(r) \, e_x^{hom}(\mathbf{r}) \equiv E_x^{LDA}[\overline{n}] \\ E_c^{HEL}[\overline{n}] &= \int d^3 r \, \overline{n}(r) \, e_c^{hom}(\mathbf{r}) \equiv E_c^{LDA}[\overline{n}] \,, \end{split}$$

[†] Do inglês homogeneous electron liquid.

Para que o funcional HGGA 6.26 também satisfaça o limite do líquido de elétrons, no regime de densidades constantes \overline{n} , temos que

$$E_c^{HEL}[\overline{n}] = \gamma^{HEL}[\overline{n}] (\lambda E_x^{LDA}[\overline{n}] - E_x^{HEL}[\overline{n}]).$$
(6.27)

Note que o funcional do vínculo de Lieb-Oxford continua com a mesma forma funcional, a troca LDA. Como funcional do líquido de elétrons poderíamos, por exemplo, empregar um funcional como a LDA no termo de correlação e na troca:

$$E_c^{LDA}[\overline{n}] = \gamma^{HEL}[\overline{n}] (\lambda E_x^{LDA}[\overline{n}] - E_x^{LDA}[\overline{n}]) .$$
(6.28)

Dessa forma obtemos um funcional γ^{HEL} aproximado a partir do líquido de elétrons. Como vimos no capítulo 5, a LDA não viola o limite Lieb-Oxford, portanto esse funcional conector baseado na LDA, não extrapola o intervalo permitido[‡]. Podemos generalizar o uso esse funcional para distribuições de densidades n que não sejam constantes,

$$\gamma^{HEL}[n] = \frac{E_c^{LDA}[n]}{(\lambda - 1)E_x^{LDA}[n]}.$$
(6.29)

construindo assim um funcional HGGA baseado no vínculo de Lieb-Oxford e no limite do líquido de elétrons homogêneo:

$$E_{c}^{HGGA-LDA}[n] = \frac{E_{c}^{LDA}[n]}{(\lambda - 1)E_{x}^{LDA}[n]} (\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}[n]).$$
(6.30)

Além da LDA, também é possível considerar outros funcionais que se reduzem ao resultado do limite do líquido de elétrons no limite de densidades constantes, como as GGAs não-empíricas de Perdew. Considerando GGAs que recuperam o limite do líquido de elétrons,

$$E_c^{GGA}[\overline{n}] = \gamma^{HEL}[\overline{n}](\lambda E_x^{LDA}[\overline{n}] - E_x^{GGA}[\overline{n}]).$$
(6.31)

[‡] Em átomos e moléculas (na distância de equilíbrio, ligadas covalente ou ionicamente), a energia de correlação corresponde tipicamente a cerca de 10% da energia de troca, de modo que $\gamma^{HEL}[n]$ na prática é um valor muito menor que 1.

Generalizar esse funcional $\gamma^{HEL}[\overline{n}]$ para densidades $n(\mathbf{r})$, obtemos

$$E_{c}^{HGGA-GGA}[n] = \frac{E_{c}^{GGA}[n]}{(\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}^{GGA}[n])} (\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}[n]).$$
(6.32)

Não são somente a LDA e GGA que podem ser empregadas em $\gamma[n]$ dentro da satisfação do líquido de elétrons. Qualquer outro funcional, ou combinação de funcionais, desde que satisfaçam esse vínculo também são válidas, como a própria troca exata. Diferentes possibilidades de ingredientes para γ^{HEL} incluem portanto

$$E_{c}^{HEL} \equiv \begin{cases} E_{c}^{LDA} \\ E_{c}^{GGA} \end{cases} = E_{c}^{aprox} \quad \mathbf{e} \qquad E_{x}^{HEL} \equiv \begin{cases} E_{x}^{LDA} \\ E_{x}^{GGA} \end{cases} = E_{x}^{aprox} \\ E_{x} = E_{x}^{exata} \end{cases}$$
(6.33)

desde que

$$\lim_{n \to \overline{n}} E_c^{LDA}[n] = E_c^{GGA}[n] = E_c^{HEL}[n]$$
$$\lim_{n \to \overline{n}} E_x^{LDA}[n] = E_x^{GGA}[n] = E_x^{HEL}[n].$$

Portanto, é possível generalizar o funcional $\gamma^{HEL}[n]$ da Eq. 6.29 para

$$\gamma^{HEL,geral}[n] = \frac{E_c^{aprox/exata}[n]}{\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x^{aprox/exata}[n]} \,. \tag{6.34}$$

onde incluímos funcionais de aproximados de correlação, funcionais aproximados de troca, e a troca exata (para a qual utilizamos a notação $E_x = E_x^{exata}$). Substituindo $\gamma^{HEL,geral}$ na Eq. 6.26, obtemos a hiper-GGA baseada líquido de elétrons:

$$E_{c}^{HGGA-HEL}[n] = \frac{E_{c}^{aprox}[n]}{\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}^{aprox/exata}[n]} \left(\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}[n]\right).$$
(6.35)

A forma inicial de $E_c^{HGGA-LDA}[n]$ considerada (Eq. 6.30) corresponde portanto a um caso particular da Eq. 6.35, onde o funcional aproximado considerado é a LDA.
Entre os possíveis funcionais GGA que satisfazem o limite do líquido de elétrons, podemos listar: PW86, PW91, todos os funcionais da família PBE (as revisões revPBE, RPBE, SOGGA, PBEsol, PBE(β , μ)). Não consideraremos BLYP, que é ajustada empiricamente a cálculos atômicos e moleculares.

6.3.2 Expansão em gradientes

Como vimos no capítulo 3, o desenvolvimento que sucede a exigência do líquido de elétrons uniforme corresponde à inserção de uma perturbação fraca. A expansão em gradientes (GEA) descreve o regime de densidades que variam lentamente \tilde{n} . Na Eq. 6.34, a GEA pode ser incluída em outras expressões que satisfazem o limite do líquido de elétrons.

No entanto, embora a GEA seja adequada para descrição de distribuições que variam muito lentamente, a troca GEA viola localmente o limite Lieb-Oxford para $s \approx 3.2$ (uma faixa alcançada fisicamente em cálculos moleculares), e portanto viola globalmente o limite LO. Essa violação causa o cancelamento dos termos de troca no denominador do fator γ , e sua divergência.

Consideraremos portanto, funcionais GGA que satisfazem o limite do líquido de elétrons, que se reduzem à GEA no limite de baixos gradientes reduzidos, e que satisfazem o limite de Lieb-Oxford. Dentre os funcionais que se adequam a essas condições, podemos listar *somente* a GGA PW91, e as recém-propostas SOGGA (87) e PBE(β_{GE}, μ_{GE}) (89) (pois PBE original satisfaz a expansão em gradientes da correlação, mas viola a expansão em gradientes da troca). Estes dois últimos funcionais consistem em revisões da forma PBE, com performance superior em sólidos, como vimos no capítulo anterior, porém foram propostos simultaneamente ao desenvolvimento desta proposta. PW91 é um funcional padrão, já implementado em programas comuns de cálculos de estrutura eletrônica. Portanto, nos testes da hiper-GGA que realizaremos no final deste capítulo, *consideraremos apenas a GGA PW91 na*

forma do funcional generalizado da Eq. 6.35.

6.3.3 Remoção da auto-interação

Por fim, procuraremos inserir na hiper-GGA não só o vínculo do líquido de elétrons, mas também a satisfação do limite de um elétron. No limite de densidades de um elétron $n^{(1)}$, o valor esperado do operador de Coulomb é zero, e o termo de troca cancela exatamente a energia de Hartree, o que exige que a energia de correlação seja nula. Ou seja, temos que

$$E_x[n^{(1)}] = -E_H[n^{(1)}] \quad e \quad E_c[n^{(1)}] = 0.$$
(6.36)

Para muitos funcionais em uso, no limite de $n = n^{(1)}$ a energia de correlação resulta em um excedente indesejado, denominado erro de auto-interação.

Para o caso monoeletrônico, o funcional hiper-GGA de correlação (Eq. 6.26) corresponde a

$$E_c[n^{(1)}] = \gamma[n^{(1)}] \left(\lambda E_x^{LDA}[n^{(1)}] - E_x[n^{(1)}]\right), \qquad (6.37)$$

sendo que E_c é rigorosamente nulo:

$$0 = \gamma[n^{(1)}] \left(\lambda E_x^{LDA}[n^{(1)}] - E_x[n^{(1)}]\right).$$
(6.38)

Com a aplicação desse particular vínculo não obtemos informações funcionais adicionais a respeito de $\gamma[n]$ além do fato de que, em $\gamma \in [0, 1]$, 0 corresponde ao limite de um elétron. Precisamos portanto construir $\gamma[n^{(1)}]$ tal que ele se anule em $n^{(1)}$. Nossa proposta consiste em empregar justamente o fator $E_x[n] + E_H[n]$ como indicador desse limite, uma solução simples e nova no desenvolvimento de correções de auto-interação. Uma outra possibilidade seria empregar o indicador de Becke (185), utilizado nas meta-GGAs, porém este faz uso de funcionais de energia cinética, o que dificultaria mais a implementação deste funcional.

Antes notemos que desejamos que a correção SIC possa ser acrescentada à HGGA do líquido de elétrons sem alterar suas propriedades de escalonamento (57). Para isso, construímos uma correção multiplicativa (MSIC), na seguinte forma:

$$\gamma^{MSIC}[n] = \frac{E_x[n] + E_H[n]}{E_x^{aprox}[n] + E_H[n]}, \qquad (6.39)$$

onde o funcional de troca aproximado pode ser LDA ou GGA.

A expressão acima possui diversos aspectos interessantes, dentre eles:

- $\gamma^{MSIC}[n^{(1)}] = 0$ não somente no hidrogênio, mas em qualquer densidade de um elétron
- Caráter multiplicativo (outras correções de auto-interação como Perdew-Zunger (63) e Lundin-Eriksson (186) são aditivas, removendo contribuições dos orbitais ou das densidades)
- Facilmente testado pós-autoconsistentemente (o indicador de Becke (185) exige densidades de energias cinéticas, e portanto os laplacianos dos orbitais)
- $\gamma^{MSIC}[n \neq n^{(1)}] \approx 1$. Ou seja, γ^{MSIC} não modifica gravemente o funcional a ser corrigido, inclusive preservando suas propriedades de escalonamento
- Possui mesmo escalonamento uniforme em suas componentes (E_x[n_ζ] = ζE_x[n] e
 E_H[n_ζ] = ζE_H[n]), onde n_ζ(**r**) = ζ³n(ζ**r**)) e portanto preserva o escalonamento do funcional no qual a correção é aplicada.

A correção de auto-interação (6.39) é uma proposta inteiramente nova e se aplica a qualquer sistema. Notemos que outros funcionais de correlação livres de auto-interação, como LYP (110) e TPSS (92) apresentam efeitos colaterais: LYP fornece erroneamente energia de correlação zero para qualquer sistema completamente polarizado e a correção de autointeração de TPSS não funciona em sistemas com presença de corrente. Nossa correção não apresenta nenhum desses dois problemas.

6.4 Implementação e resultados

Para qualquer um dos funcionais hiper-GGA na forma

$$E_{c}^{HGGA}[n] = \frac{E_{c}^{aprox}[n]}{\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}^{aprox/exata}[n]} \left(\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}[n]\right).$$
(6.40)

temos a presença da energia de troca exata, funcional orbital[§]:

$$E_x[n;\{\varphi_i[n]\}] = -\frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = E_x^{exata}[n].$$
(6.41)

Seria muito desejável poder implementar este tipo de funcional de forma autoconsistente em um código de estrutura eletrônica. No entanto, a sofisticação orbital de funcionais do tipo meta-GGA e hiper-GGA dá origem a equações integro-diferenciais muito mais complexas que as equações locais de Kohn-Sham. O cálculo da derivada variacional de um funcional implícito com relação à densidade pode ser uma tarefa muito complexa, dependendo da forma do funcional, e a rigor, sua implementação numérica teria que ser feita via o algoritmo de potencial efetivo otimizado (OEP), que gera um potencial multiplicativo local, cuja solução é custosa computacionalmente. Na literatura, a maioria dos cálculos envolvendo funcionais orbitais emprega derivadas em relação aos orbitais ou implementações pós-autoconsistentes, nas quais o funcional meta-GGA ou hiper-GGA é calculado nas densidades e orbitais autoconsistentes obtidos com outra aproximação, local ou semilocal.

Em uma etapa inicial realizaremos uma implementação por partes, calculando cada componente em sua própria densidade, utilizando um código atômico, o *opmks*. Em seguida calcularemos a hiper-GGA de forma pós-autoconsistente, em densidades obtidas com a GGA PBE em um pacote de cálculos moleculares, o *Gaussian 03*[¶] (137), que faz uso de funções de

[§] Embora a dependência de $E_x[n]$ com a densidade seja implícita (pois $E_x[\varphi_i]$ e $\varphi_i[n]$), $E_x[n]$ é um funcional (*orbital*) da densidade.

[¶] Convém observar que temos acesso somente ao binário do *Gaussian*, e não ao código-fonte. Também não empregamos o software *demon2k* (151) por não ter o método Hartree-Fock implementado, devido a uma restrição de implementação a integrais de dois centros.

bases.

6.4.1 Energias de correlação atômicas

Inicialmente consideramos duas versões da hiper-GGA, uma baseada apenas no líquido de elétrons,

$$E_{c}^{HGGA-LDA}[n] = \frac{E_{c}^{LDA}[n]}{\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}^{LDA}[n]} \left(\lambda E_{x}^{LDA}[n] - E_{x}[n]\right), \qquad (6.42)$$

e a hiper-GGA que considera também a expansão em gradientes:

$$E_c^{HGGA-PW91}[n] = \frac{E_c^{PW91}[n]}{\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x^{PW91}[n]} \left(\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x[n]\right).$$
(6.43)

Para visualizar o desempenho geral desses funcionais, calculamos as energias autoconsistentes de cada funcional constituinte. Ou seja, para um dado sistema obtemos resultados com a LDA, GGA PW91 e o funcional de troca exata (EXX), e extraímos as respectivas energias de troca e correlação para compor as Eqs. 6.42 e Eqs. 6.43. Para átomos, temos acesso a um antigo código de malha numérica, o *opmks*, onde é possível realizar determinar a energia de troca exata via algoritmo OEP. Deste modo, para o hidrogênio ao argônio, obtivemos as energias de correlação dos funcionais HGGA-LDA e HGGA-PW91. Na Fig. 6.2, graficamos os resultados das energias de correlação.

Na Fig. 6.2, as energias de referência CASSCF-CI (120, 153) e QMC (111) são ilustradas em losangos. Dentre os funcionais padrão, a LDA subestima muito as energias de correlação de átomos, enquanto a GGA PW91 e a GGA LYP fornecem resultados muito mais precisos, embora haja um desvio maior na faixa $11 \le Z \le 18$. A HGGA-LDA corrige ligeiramente a subestimação da LDA, porém não o bastante; a HGGA-PW91 praticamente



Figura 6.2 – Energias de correlação de átomos calculadas com a LDA, GGA PW91 e as correspondentes hiper-GGAs HGGA-LDA e HGGA-PW91. Incluímos os resultados de LYP (110) para comparação. As energias de referência CASSCF-CI e QMC foram obtidas nas Ref.(111, 120, 153).

reproduz os resultados da GGA PW91, com uma tendência a aumentar também a energia de correlação PW91, comportamento quase imperceptível na Fig. 6.2. Para analisar quantitativamente a mudança dos erros dos funcionais, calculamos a média dos valores absolutos dos erros relativos (mare)

$$mare(\%) = 100 * \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} \left| \frac{valor_{i} - ref_{i}}{ref_{i}} \right|, \qquad (6.44)$$

das energias de correlação do He ao Ar, exibidos na Tabela 6.1, em valores percentuais. Como E_c do hidrogênio é zero, excluímos esse átomo do mare, exibindo seus resultados separadamente.

Convém ressaltar que, por não realizar a implementação autoconsistente, não conhecemos a densidade resultante do funcional hiper-GGA, portanto temos que determinar em quais densidades calcularemos cada componente. Empregaremos cada energia calculada em sua própria densidade autoconsistente, porém esta pode ser obtida apenas com o funcional de troca ou com troca e correlação, e não podemos afirmar qual abordagem fornece a densidade mais próxima do resultado exato ou autoconsistente. Ou seja, para os funcionais de troca^{||},

^{||} No funcional de correlação aproximado, não é recomendável realizar um cálculo sem troca, somente com o funcional de correlação, pois uma parte considerável da física envolvida é removida.

consideramos cálculos *exchange-only*, seja LDA (através do funcional de Slater), GGA (troca PW91) ou troca exata via algoritmo OEP (EXX/OEP), e cálculos com troca e correlação, considerando também a parametrização PW92 na LDA, ou a correlação GGA PW91. Ou seja, na Tabela 6.1 calculamos

$$E_c^{HGGA-aprox}[n] = \frac{E_c^{aprox}[n^{x,c}]}{\lambda E_x^{LDA}[n^{x,0}] - E_x^{aprox}[n^{x,0}]} \left(\lambda E_x^{LDA}[n^{x,0}] - E_x[n^{x,0}]\right), \quad (6.45)$$

$$E_{c}^{HGGA-aprox+c}[n] = \frac{E_{c}^{aprox}[n^{x,c}]}{\lambda E_{x}^{LDA}[n^{x,c}] - E_{x}^{aprox}[n^{x,c}]} \left(\lambda E_{x}^{LDA}[n^{x,c}] - E_{x}[n^{x,c}]\right), \quad (6.46)$$

onde $n^{x,0}$ identifica densidades *exchange-only*, e $n^{x,c}$ densidades calculada com troca e correlação.

Tabela 6.1 – Erro de autointeração (SIE) em Hartrees do átomo de hidrogênio e a média percentual dos valores absolutos dos erros relativos (mare) das energias de correlação de dezessete átomos (He – Ar), para funcionais hiper-GGA baseados na LDA e GGA PW91. Os resultados comprovam a redução dos erros com a hiper-GGA baseada em LDA e na GGA PW91, com uma melhora ao empregar densidades com correlação para HGGA-PW91. Na parte inferior da tabela esclarecemos em quais densidades as componentes das hiper-GGAs foram calculadas. As abreviaturas são esclarecidas no texto.

Funcional	SIE(Hartree)	$\operatorname{mare}(\%)$					
$E_c^{LDA}[n^{Slater,PW92}]$	-0.02170	119.09					
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA-LDA^{\dagger}}$	-0.01771	97.16					
$E_c^{HGGA-LDA+c}$	-0.01773	97.21					
$E_{c}^{PW91}[n^{PW91,PW91}]$	-0.00633	4.975					
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91}$ \diamond	-0.00609	4.535					
$\underline{\mathbf{E}_{c}^{HGGA\text{-}PW91+c}\star}$	-0.00604	4.448					
$^{\dagger}\mathbf{E}_{c}^{HGGA-LDA}[E_{x}^{LDA}[n^{Slater,0}]$	$, E_c^{LDA}[n^{Slater, PW}]$	$^{V92}], E_x[n^{EXX/OEP,0}]]$					
$ + \mathbf{E}_{c}^{HGGA-LDA}[E_{x}^{LDA}[n^{Slater,PW92}], E_{c}^{LDA}[n^{Slater,PW92}], E_{x}[n^{EXX/OEP,PW92}]] $							
${}^{\diamond}\mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91}[E_{x}^{LDA}[n^{Slater,0}], E_{c}^{PW91}[n^{PW91,PW91}], E_{x}[n^{EXX/OEP,0}]]$							
$\star \mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91}[E_{r}^{LDA}[n^{Slater}]$	$,^{PW92}], E_c^{PW91}[n^P]$	$W^{91,PW91}], E_x[n^{EXX/OEP,PW92}]]$					

Como podemos observar na Tabela 6.1, os resultados de todas as hiper-GGAs são superiores ao funcional no qual são baseadas, sendo que a inclusão do funcional de correlação no cálculo beneficia a HGGA-PW91 mas não a HGGA-LDA. Os erros de autointeração na LDA e PW91 são reduzidos, assim como o mare das energias de correlação dos átomos. Embora o avanço tenha sido modesto, *as HGGAs exibem a tendência correta de correção da energia de* *correlação local ou semilocal*. Além disso, convém notar que não é simples alcançar melhorias não-empiricamente além do avanço da LDA para GGA; as energias de correlação meta-GGA TPSS, por exemplo, correspondem também a uma melhoria muito modesta relativo a PBE (187).

Diante dessa perspectiva promissora, realizaremos mais dois testes, (i) a redução da constante de Lieb-Oxford de seu valor $\lambda_{LO} = 2.273$ para o valor do limite de baixas densidades do líquido de elétrons, $\lambda_{EL} = 1.9555$; (ii) teste da correção de autointeração multiplicativa proposta na seção 6.3.3. Consideraremos duas correções:

$$\gamma^{MSIC-L}[n] = \frac{E_x[n] + E_H[n]}{E_x^{LDA}[n] + E_H[n]}, \qquad (6.47)$$

$$\gamma^{MSIC-G}[n] = \frac{E_x[n] + E_H[n]}{E_x^{PW91}[n] + E_H[n]}.$$
(6.48)

A Tabela 6.2 exibe os resultados, considerando novamente as duas densidades, com e sem correlação. Como podemos observar, a redução de λ também beneficia as duas hiper-GGAs, o que é um resultado muito positivo. Somente em um caso, na HGGA-PW91 com correção de autointeração MSIC-L tivemos um aumento dos erros na correlação. As correções de autointeração propostas também *reduzem os erros das energias de correlação das HGGAs para outros átomos além do átomo de hidrogênio*, salvo novamente, no caso da HGGA-PW91 com λ_{EL} . Mesmo assim, todos os erros apresentados na Tabela 6.2 são inferiores aos dos funcionais LDA e GGA PW91 exibidos na Tabela 6.1. Os melhores resultados obtidos para a HGGA-LDA foram obtidos com a correção baseada na própria LDA, MSIC-L, com a constante de Lieb-Oxford reduzida, em densidades sem correlação.

No entanto, embora a HGGA-LDA melhore muito os resultados LDA, PW91 satisfaz mais vínculos, e naturamente, os melhores resultados de energias de correlação foram obtidos pela HGGA-PW91. Como vemos na Tabela 6.1, a HGGA-PW91 alcança uma redução de cerca de 20% da correlação PW91 empregando a correção de autointeração baseada na prórpia PW91 (MSIC-G), com a constante de Lieb-Oxford reduzida λ_{EL} , em densidades calculadas com troca e correlação. Na seção seguinte reportamos um avanço na forma de implementação que torna

desnecessária a comparação das densidades com ou sem correlação.

Tabela 6.2 – Erro de autointeração (SIE) em Hartrees do átomo de hidrogênio e a média percentual dos valores absolutos dos erros relativos (mare) das energias de correlação de dezessete átomos (He – Ar). Consideramos funcionais hiper-GGA baseados na LDA e GGA PW91, com a constante de Lieb-Oxford original ($\lambda_{LO} = 2.273$) e reduzida ($\lambda_{EL} = 1.9555$), para densidades com e sem correlação, e duas formas de correção de autointeração. De modo geral, observamos uma redução dos erros com a redução da constante de Lieb-Oxford e com a inserção das correções de auto-interação. A HGGA-LDA apresenta menores erros com a correção de autointeração baseada na LDA (MSIC-L), e em densidades sem correlação, enquanto a HGGA-PW91 se beneficia da correção baseada na GGA PW91 (MSIC-G), em densidades com correlação. Na parte inferior da tabela esclarecemos em quais densidades as componentes das hiper-GGAs foram calculadas. As abreviaturas são esclarecidas no texto. Os melhores resultados de cada hiper-GGA são exibidos em sublinhado.

Funcional	SIE	$\operatorname{mare}(\%)$	SIE	mare(%)
	λ_{LO}		λ_{II}	EL
$E_c^{HGGA-LDA^{\dagger}}$	-0.01771	97.16	-0.01638	89.87
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA\text{-}LDA+c}^{\texttt{A}}$	-0.01773	97.21	-0.01642	89.94
$E_c^{HGGA-LDA+MSIC-L^{\dagger}}$	0	88.61	0	<u>81.73</u>
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA\text{-}LDA+MSIC-L+c}$	0	88.69	0	81.83
$E_c^{HGGA-LDA+MSIC-G^{\dagger}}$	0	96.41	0	89.16
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA-LDA+MSIC-G+c}$	0	96.29	0	89.07
	λ_{LO}		λ_{EL}	
$E_c^{HGGA-PW91}$ \diamond	-0.00609	4.535	-0.005985	4.375
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91+c} \star$	-0.00604	4.448	-0.005916	4.276
$E_{c}^{HGGA-PW91+MSIC-L\diamond}$	0	4.423	0	4.522
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA\text{-}PW91+MSIC-L+c} \bigstar$	0	4.476	0	4.603
$E_c^{HGGA-PW91+MSIC-G\diamond}$	0	4.297	0	4.188
$E_c^{HGGA-PW91+MSIC-G+c \bigstar}$	0	4.186	0	4.058

$$\begin{split} ^{\dagger}\mathbf{E}_{c}^{HGGA-LDA}[E_{x}^{LDA}[n^{Slater,0}], E_{c}^{LDA}[n^{Slater,PW92}], E_{x}[n^{EXX/OEP,0}], E_{H}[n^{EXX/OEP,0}]] \\ \overset{\bullet}{=} \mathbf{E}_{c}^{HGGA-LDA}[E_{x}^{LDA}[n^{Slater,PW92}], E_{c}^{LDA}[n^{Slater,PW92}], E_{x}[n^{EXX/OEP,PW92}], E_{H}[n^{EXX/OEP,PW92}]] \\ \overset{\bullet}{=} \mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91}[E_{x}^{LDA}[n^{Slater,0}], E_{c}^{PW91}[n^{PW91,PW91}], E_{x}[n^{EXX/OEP,0}], E_{H}[n^{EXX/OEP,0}]] \end{split}$$

 $\star \mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91}[E_{x}^{LDA}[n^{Slater,PW92}], E_{c}^{PW91}[n^{PW91,PW91}], E_{x}[n^{EXX/OEP,PW92}], E_{H}[n^{EXX/OEP,PW92}]]$

6.4.2 Energias de correlação moleculares com o Gaussian 03

Como vimos, a hiper-GGA baseada na GGA PW91 satisfaz mais vínculos do que a hiper-GGA baseada na LDA e obtém os melhores resultados de energias de correlação atômicas.

Em uma etapa seguinte sofisticamos a implementação da hiper-GGA ao calcular todas as componentes de energias em uma mesma densidade. Para isso, utilizamos o pacote *Gaussian 03* (137), que possibilitou diversos testes atômicos e moleculares de forma pósautoconsistente. Para cada sistema estudado, realizamos um cálculo autoconsistente por exemplo, PW91; em seguida calculamos as energias com um outro funcional, p.ex., LDA, em um *único passo de iteração*** sobre as densidades, geometrias e orbitais convergidos com PW91. Deste modo, é possível obter todas as contribuições de energias, e portanto a hiper-GGA, em uma mesma densidade.

Com essa nova metodologia, testaremos a hiper-GGA em densidades de troca e correlação PW91, denotadas como n^{PW91} :

$$E_{c}^{HGGA}[n^{PW91}] = \frac{E_{c}^{PW91}[n^{PW91}]}{\lambda E_{x}^{LDA}[n^{PW91}] - E_{x}^{PW91}[n^{PW91}]} \left(\lambda E_{x}^{LDA}[n^{PW91}] - E_{x}^{F}[n^{PW91}]\right), \ (6.49)$$

onde $E_x^F[n^{PW91}]$ corresponde a energia de troca de Fock, obtida com um cálculo Hartree-Fock^{††}.

Na Tabela 6.3 ilustramos os erros da hiper-GGA para correlação (Eq. 6.49) com λ original e reduzido, e considerando as duas correções de autointeração (Eq. 6.48) de forma pós-PW91, utilizando o Gaussian com função de base aug-cc-pv5z. Nessa metodologia, obtemos resultados de energias de correlação PW91 similares aos obtidos com o programa de ma-

^{**} Convém ressaltar que este mecanismo não é usual, portanto foram precisos diversos mecanismos para driblar a formatação usual do programa e extrair as componentes de energias (correlação, troca e Hartree) de cálculos autoconsistentes ou pós-SCF, principalmente em cálculos de difícil convergência, e de sistemas com funções de onda instáveis. Para tanto, foi de extrema utilidade o suporte do *Gaussian*.

^{††} Notemos que no *Gaussian* não é possível realizar um cálculo de troca exata EXX, pois a versão disponível não realiza cálculos com OEP.

lha numérica (ver Tabela 6.1). No entanto, houve a modificação dos resultados das HGGAs, que atribuímos às diferenças de implementação (das densidades autoconsistentes e devido aos códigos). Na implementação pós-PW91, obtemos uma melhora consistente com a redução de λ com as duas correções de autointeração. Dentre as principais modificações, a correção MSIC-L obteve menores mares relativo à MSIC-G.

Tabela 6.3 – Erro de autointeração (SIE) em Hartrees do átomo de hidrogênio e a média percentual dos valores absolutos dos erros relativos (mare) das energias de correlação de dezessete átomos (He – Ar). Consideramos funcionais hiper-GGA baseados na LDA e GGA PW91, com a constante de Lieb-Oxford original ($\lambda_{LO} = 2.273$) e reduzida ($\lambda_{EL} = 1.9555$), para densidades pós-PW91, com a função de base aug-cc-pv5z. Novamente observamos uma redução dos erros com a redução da constante de Lieb-Oxford e com a inserção das correções de auto-interação. A HGGA-PW91, calculada em densidades PW91, tem menores mares com a correção MSIC-L.

Funcional	SIE	mare(%)	SIE	mare(%)	
		λ_{LO}	λ_{EL}		
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA\text{-}PW91}[n^{PW91}]$	-0.00624	4.75	-0.00620	4.70	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91+MSIC-L}[n^{PW91}]$	0	4.38	0	4.37	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA-PW91+MSIC-G}[n^{PW91}]$	0	4.67	0	4.62	
$\mathbf{E}_{c}^{PW91}[n^{PW91}]$	-0.00633	4.88			

Como vimos na Tabela 6.3, a correção de autointeração que obteve os menores mares foi a MSIC-L:

$$\gamma^{MSIC-L}[n^{PW91}] = \frac{E_x^F[n^{PW91}] + E_H[n^{PW91}]}{E_x^{LDA}[n^{PW91}] + E_H[n^{PW91}]}.$$
(6.50)

Na Tabela 6.4 exibimos os resultados de energias de correlação para 18 átomos e 35 moléculas utilizando os funcionais GGA PW91, a HGGA (Eq. 6.49), e com a correção, HGGA+MSIC-L (Eq. 6.50). Analisamos novamente o efeito de uma possível redução da constante λ_{LO} , empregando o valor do limite de baixas densidades do líquido de elétrons $\lambda_{EL} = 1.9555$. Para comparação com demais funcionais da densidade em uso, apresentamos resultados das energias de correlação obtidas com outros importantes funcionais LDA, GGA e meta-GGA. Todas as hiper-GGAs foram calculadas em densidades PW91.

As duas primeiras colunas da Tabela 6.4 correspondem a resultados da HGGA-PW91 com a constante Lieb-Oxford original, sendo que a correção de auto-interação (Eq. 6.50) beneTabela 6.4 – Comparação do desempenho das HGGAs baseadas em PW91 GGA e outros importantes funcionais LDA, GGA e meta-GGA. Na primeira linha, exibimos as energias de correlação do átomo de hidrogênio, que ilustram o erro de autointeração. Na segunda e terceira linhas, os valores correspondem ao mare (média dos valores absolutos dos erros relativos) percentual da energia de correlação de 17 átomos (He-Ar) e da energia de correlação de 35 pequenas moléculas. A última linha se refere à satisfação do vínculo do líquido de elétrons homogêneo.

	λ_{LO}		λ_{EL}		funcionais padrão				
		HGGA	LICCA	HGGA	LDA	PW91	PBE	LYP	TPSS
	HGGA	+MSIC-L	HGGA	+MSIC-L					
$E_c^H $ (mH)	-6.24	0	-6.20	0	-21.7	-6.33	-5.71	[0]	[0]
mare(%) átomos	4.75	4.38	4.70	4.37	119.7	4.9	6.8	3.9	5.4
mare(%) moléc.	7.0	6.6	6.8	6.5	102.5	7.4	9.7	6.7	9.0
líq. elétrons	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×	\checkmark

Energias de correlação de referência: átomos, da Ref.(120, 153); moléculas: LiH, BeH, BH, CH, NH, OH e HF, da Ref.(134); Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂ e F₂, da Ref.(135); para H₂, CH₂, CH₄, NH₃, H₂O, CO, HCN, HNC, C₂H₂, C₂H₄, H₂CO, HNO, N₂H₂, HOF, H₂O₂, CO₂ e O₃ da Ref.(136); LiF, NO, P₂ e Cl₂ da Ref.(125).

ficia os erros em átomos e moléculas. Comparando com a terceira e quarta coluna, vemos que a autointeração e os demais erros são ligeiramente corrigidos com a redução de λ . É interessante notar a diferença que a implementação pós-PW91 provoca nas energias de autointeracao HGGA, que diferem das energias obtidas com o opmks nas respectivas densidades autoconsistentes (ver Tabela 6.2). A atual implementação com o Gaussian resulta em uma correção menor.

Os valores em colchetes em LYP e TPSS alertam para o fato da correção de autointeração de tais funcionais apresentar limitações, discutidas anteriormente (seção 6.3.3). Embora LYP tenha um ótimo desempenho, este é devido ao uso de 4 parâmetros fitados para átomos. Dentre os funcionais não-empíricos a HGGA apresenta os menores desvios, superando inclusive o funcional meta-GGA TPSS (92), fato interessante, pois do ponto de vista da escada de Jacó de Perdew (188) não passamos pelo degrau da meta-GGA na construção do nosso funcional. Todos os resultados das hiper-GGAs são superiores à GGA PW91 na qual a HGGA se baseia, e para certos conjuntos têm precisão superior ou comparável à funcionais que empregam ajustes de parâmetros (GGA LYP) e funcionais muito mais sofisticados (meta-GGA TPSS).

6.4.3 Energias totais e de ligação

Embora o funcional HGGA desenvolvido forneça boas energias de correlação, a aplicabilidade deste funcional dependerá também das energias totais obtidas. Para isso, é preciso determinar as demais componentes de energia: cinética, de Hartree, potencial, e de troca. Como a abordagem adotada é pós-autoconsistente, podemos empregar energias totais de um determinado funcional aproximado, E_0^{aprox} , e substituir o termo de correlação pelo nosso funcional E_c^{HGGA} , calculado na mesma densidade, de modo a obter E_0^{HGGA} .

Ou seja, dado uma energia total de um funcional aproximado E_0^{aprox} ,

$$E_0^{aprox}[n] = T_s[n] + E_H[n] + V[n] + E_x^{aprox}[n] + E_c^{aprox}[n] , \qquad (6.51)$$

substituiremos o termo de correlação da energia total por E_c^{HGGA} , calculado na mesma densidade:

$$E_0^{HGGA}[n] = E_0^{aprox}[n] - E_c^{aprox}[n] + E_c^{HGGA[n]} , \qquad (6.52)$$

de maneira a obter um funcional de energia total com a HGGA:

$$E_0^{HGGA}[n] = T_s[n] + E_H[n] + V[n] + E_x^{aprox}[n] + E_c^{HGGA}[n] .$$
(6.53)

Nas Eqs. 6.51–6.53 consideramos um funcional de troca aproximado, porém podemos também substituir a troca aproximada pela troca exata, visto que a hiper-GGA foi deduzida originalmente como uma combinação da troca exata $E_x[n]$ com um funcional aproximado para a energia de correlação. Substitutindo E_x^{aprox} pelo funcional de troca de Fock (Eq. 6.41) calculado pós-autoconsistentemente na densidade desse funcional aproximado, obtemos

$$E_0^{HGGA}[n] = E_0^{DFA}[n] - E_x^{DFA}[n] + E_x^F[n] - E_c^{DFA}[n] + E_c^{HGGA}[n], \quad (6.54)$$

$$= T_s[n] + E_H[n] + V[n] + E_x^F[n] + E_c^{HGGA}[n] .$$
(6.55)

Na Tabela 6.5 apresentamos a média percentual dos valores absolutos dos erros relativos (mare) das energias totais de 18 átomos. Consideramos os funcionais de correlação PW91 e HGGA-PW91 somados à troca de Fock e troca aproximada. Observamos que a substituição da troca PW91 pela troca de Fock provoca um aumento do mare em PW91, o que ilustra como os funcionais combinados possuem um cancelamento de erros entre suas componentes de troca e correlação aproximados. Para a HGGA (baseada em PW91 GGA), a troca aproximada fornece menor mare relativo ao uso da troca de Fock, o que é consequência do cancelamento de erros da GGA. No entanto, para os funcionais HGGA com correções de autointeração, obtemos a tendência inversa, com uma melhora da energia total ao utilizar a troca exata de Fock (E_x^F), possivelmente devido à correção do buraco de correlação. A mudança da constante de Lieb-Oxford original ($\lambda_{LO} = 2.273$) para reduzida ($\lambda_{EL} = 1.9555$) praticamente não altera a energia total, embora os mares sejam ligeiramente menores com λ original para os funcionais corrigidos com MSIC.

Em posse das energias totais, é possível também determinar energias de atomização ΔE , definidas como

$$\Delta E = \sum_{i=1..N} E_0^{\acute{a}tomo\ i} - E_0^{mol\acute{c}cula} \ . \tag{6.56}$$

A energia de atomização é uma propriedade comumente utilizada na avaliação de funcionais na literatura, e para muitas moléculas possui valores experimentais de referência. Utilizaremos o conjunto de 20 moléculas^{‡‡} do artigo original do PBE (79). No entanto, como vimos no capítulo 5, a energia de atomização é uma propriedade muito sensível à erros de consistência <u>‡</u>‡ H₂, LiH, CH₄, NH₃, OH, H₂O, HF, Li₂, LiF, Be₂, C₂H₂, C₂H₄, HCN, CO, N₂, NO, O₂, F₂, P₂, Cl₂. **Tabela 6.5** – Média percentual dos valores absolutos dos erros relativos (mare) das <u>energias totais</u> de dezoito átomos (H – Ar). Nas primeiras linhas exibimos o mare da energia total PW91 (funcional PW91 de correlação somado à troca PW91), e considerando a troca exata de Fock (E_x^F) no lugar da troca aproximada (E_x^{PW91}). Nas linhas seguintes consideramos funcionais HGGA de correlação sem correção de autointeração e com as duas correções MSIC-L e MSIC-G, sendo que cada funcional de correlação foi somado à energias de troca PW91 e de Fock. Os funcionais HGGA também foram calculados com a constante de Lieb-Oxford original ($\lambda_{LO} = 2.273$) e reduzida ($\lambda_{EL} = 1.9555$). Todos os funcionais foram obtidos em densidades PW91, com a função de base augcc-pv5z. Os valores de referência foram obtidos nas referências (120, 153).

Funcional	mar	e(%)	
$\mathbf{E}_{c}^{PW91}[n^{PW91}], \mathbf{E}_{x}^{PW91}[n^{PW91}]$	0.0437		
$\mathbf{E}_{c}^{PW91}[n^{PW91}], \mathbf{E}_{x}^{F}[n^{PW91}]$	0.0	794	
	λ_{LO}	λ_{EL}	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA}[n^{PW91}], \mathbf{E}_{x}^{PW91}[n^{PW91}]$	0.044	0.044	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA}[n^{PW91}], \mathbf{E}_{x}^{F}[n^{PW91}]$	0.078	0.077	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA+MSIC-L}[n^{PW91}], \ \mathbf{E}_{x}^{PW91}[n^{PW91}]$	0.103	0.104	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA+MSIC-L}[n^{PW91}], \mathbf{E}_{x}^{F}[n^{PW91}]$	0.031	0.031	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA+MSIC-G}[n^{PW91}], \mathbf{E}_{x}^{PW91}[n^{PW91}]$	0.083	0.084	
$\mathbf{E}_{c}^{HGGA+MSIC-G}[n^{PW91}], \mathbf{E}_{x}^{F}[n^{PW91}]$	0.023	0.023	

em tamanho, que diz respeito a diferenças de energias no limite de dissociação molecular. Nosso funcional HGGA, baseado em razões de energias totais, *não é consistente em tamanho*. Esta propriedade, no entanto, é mais facilmente satisfeita se construirmos uma versão da expressão em termos de densidades de energias, como os funcionais de Perdew e os híbridos locais^{§§}.

Na Tabela 6.6 apresentamos resultados de energias de atomização utilizando funcionais padrão e a nossa hiper-GGA. Consideramos que a HGGA pode ser combinada tanto com o funcional de Fock, como visto na Eq. 6.54, quanto com um funcional de troca aproximado, no caso, PW91.

Considerando os funcionais de correlação somados a E_x^F , na primeira linha da Tabela 6.6, observa-se o quanto os funcionais comuns não se ajustam bem à troca exata. Dentre as hiper-GGAs, observa-se que a HGGA melhora o resultado de PW91, e a correção MSIC+L

^{§§} Notemos que um funcional hiper-GGA em termos de densidades de energias necessitaria uma implementação muito mais sofisticada, e não pode ser testado pós-autoconsistentemente.

Tabela 6.6 – Erros das energias de atomização (MAE em kcal/mol) do conjunto de 20 moléculas da Ref. (79). Na primeira linha, os diferentes funcionais de correlação aproximados foram combinados com a troca exata (funcional de Fock). Na segunda linha, os funcionais foram combinados com seu próprio funcional de troca aproximado, sendo que todas as hiper-GGAs foram combinadas com E_x^{PW91} . Todos os resultados das HGGAs foram obtidos em densidades PW91.

	LDA	PW91	PBE	BLYP	TPSS	HGGA	HGGA+MSIC-L	HGGA2
$\operatorname{com} E_x^F$	30.8	29.4	29.3	29.1	26.8	28.3	23.7	33.3
$\operatorname{com} E_x^{a prox}$	31.5	8.0	7.8	4.5	3.1	9.1	13.7	4.0

por sua vez melhora a HGGA, apresentando o menor erro (23.7 kcal/mol) para os funcionais somados à troca exata, o que é satisfatório, visto todo o desenvolvimento realizado. No entanto, os erros das energias de atomização ainda são muito acima da precisão química desejada.

Ao combinar os funcionais de correlação com seus respectivos funcionais aproximados de troca, obtemos uma melhora significativa nos resultados GGA e meta-GGA, porém isso não ocorre com a HGGA, que não se beneficiou do uso da troca semilocal PW91 como os demais funcionais, com precisão inferior à GGA PW91 e piorando com a aplicação da correção MSIC. Como vimos anteriormente, a melhora da energia de atomização que ocorre com os demais funcionais é devida a cancelamentos de erros entre E_c^{aprox} e E_x^{aprox} . Para ilustrar como ocorrem tais cancelamentos, modificamos a forma da HGGA-PW91 mantendo o vínculo do líquido de elétrons, mas de forma que a construção hiper-GGA se beneficie da combinação com a troca PW91. Esse funcional, denominado HGGA2 na Tabela 6.6, apresenta a seguinte forma funcional:

$$E_c^{HGGA2}[n] = \frac{E_c^{LDA}[n](\lambda E_x^{LDA}[n] - E_x[n])}{\lambda E_x^{PW91}[n] - E_x[n]}.$$
(6.57)

Na Tabela 6.6 verifica-se que o funcional da Eq. 6.57 alcança energias de atomização melhores, superior a BLYP, porém não a TPSS. A HGGA2 apresenta um desempenho semelhante a BLYP, com erros maiores nas energias de atomização obtidas com E_x^F e uma melhora significativa ao utilizar E_x^{aprox} . Como a HGGA2 utiliza a correlação LDA, suas energias de correlação consequentemente são muito inferiores às energias da HGGA-PW91. Vale notar que a grande maioria dos funcionais híbridos comuns obtém boas energias de atomização com prejuízo de energias totais e de correlação, semelhante ao que ocorre com a HGGA2; e se por um lado esta possui caráter *ad hoc* e empírico, nos híbridos verifica-se a violação de vínculos exatos e utilização de parâmetros empíricos. De forma geral, os resultados da Tabela 6.6 evidenciam que não é possível descrever com sucesso energias de atomização sem satisfazer a consistência em tamanho.

6.5 Considerações finais

Neste capítulo exploramos uma nova forma de construção de funcionais, partindo dos limites superiores e inferiores da energia de troca e correlação. Consideramos esta abordagem mais abrangente e mais fácil de ser aplicada do que o método de construção de funcionais via conexão adiabática, por evitar manipular W_{xc} , fazendo uso do conjunto de informações sobre E_{xc} já obtidas, e pelo limite de Lieb-Oxford apresentar uma forma simples, em termos do funcional de troca LDA. Além disso, o *ansatz* mais simples adotado para conectar os limites superior e o limite inferior de Lieb-Oxford proporciona uma nova forma de se compreender a estrutura dos funcionais híbridos, sua origem e funcionamento.

Embora tenhamos baseado a construção do funcional conector apenas nos vínculos do líquido de elétrons e expansão em segunda ordem em gradientes da densidade, obtivemos resultados satisfatórios das energias de correlação de átomos e moléculas com a hiper-GGA proposta, baseada na GGA PW91. Este sucesso deve-se também ao uso de um funcional de correlação que já inclui dentro de sua estrutura diversos vínculos exatos. No entanto, convém ressaltar que a HGGA-PW91 proposta melhora com a redução de λ , o que é um forte indicativo do sucesso da construção, assim como a melhora das energias de correlação sob as correções de autointeração propostas. Estas correções de autointeração têm um forte

potencial para outros cálculos em DFT, como alternativa ao indicador de um elétron baseado na densidade de energia cinética.

Testes adicionais com um código desenvolvido em *Python* para adquirir dados de energias de arquivos externos de átomos e moléculas demonstraram que a expressão proposta é realmente a mais promissora. Esta última análise foi bastante extensa, pois o programa utiliza tabelas de energias provenientes de arquivos de saída LDA, da GGA PBE, GGA BLYP, GGA PW91, HF, em densidades autoconsistentes e pós-autoconsistentes (LDA, GGA, HF), de 20 moléculas e seus 9 átomos constituintes, calculando as energias de correlação, energias totais e de atomização, gerando a estatística dos mares^{¶¶}. Ao final dessa extensa análise, obtivemos que, de fato, a HGGA-PW91 é a versão mais bem-sucedida.

Como vimos, a forma de implementação utilizada ainda apresenta limitações, devido à violação da consistência em tamanho. Este passo pode ser alcançado através da construção de uma hiper-GGA com densidades de energias, com uma implementação completamente autoconsistente, ou seja, com o tratamento orbital adequado.

^{¶¶} Consideramos funcionais LDA, GGA (PBE, BLYP, PW91) e HF, em densidades autoconsistentes e pósautoconsistentes, com outras formas satisfazendo do vínculo de elétrons, em todas as densidades (LDA, GGA, HF), com outras possíveis correções MSIC (que podem utilizar LDA ou GGA), e considerando combinações com energias de troca aproximada ou exata.

7 Conclusões e perspectivas

"Vivo minha vida em círculos crescentes Que se estendem sobre a Realidade Talvez não complete os mais recentes Mas tentarei essa possibilidade."

Rainer Maria Rilke



Neste trabalho investigamos funcionais da densidade aproximados através de uma propriedade exata de sistemas quânticos de interação Coulombiana, o limite inferior de Lieb-Oxford. Esta propriedade foi deduzida em uma prova da estabilidade da matéria e estabece um limiar mínimo para a energia de troca e correlação em termos de um funcional local. Por meio deste vínculo abordamos questões relacionadas à sofisticação dos atuais funcionais aproximados, analisando seu desenvolvimento e propomos novas abordagens.

A teoria do funcional da densidade (DFT), como vimos, fundamenta-se formalmente no teorema Hohenberg-Kohn, que prova que a função de onda é univocamente determinada pela densidade. Através das equações de uma única partícula de Kohn e Sham, a DFT tem descrito as propriedades de elétrons interagentes utilizando a densidade como variável fundamental. No entanto, embora os funcionais locais e semilocais para os efeitos de troca e correlação E_{xc} tenham tornado a DFT muito bem-sucedida na química e física, o progresso e desenvolvimento de funcionais mais confiáveis e precisos requer a compreensão de seus sucessos, e também de suas limitações. Como muitos funcionais foram e ainda são construídos com base em vínculos universais, a implementação adequada de tais propriedades, como o limite de Lieb-Oxford, é fundamental para a melhora dos cálculos DFT.

Inicialmente, apresentamos evidências numéricas de que os valores de energia de troca e correlação de densidades comuns estão muito distantes do limite máximo permitido matematicamente. Utilizando resultados de alta precisão para E_{xc} , investigamos a razão $\lambda[n] = E_{xc}[n]/E_x^{LDA}[n]$ para átomos, íons, moléculas e sólidos, assim como um átomo modelo, o átomo de Hooke. Estes resultados mostram que o valor obtido por Lieb e Oxford talvez seja demasiado generoso, e sugerem a redução do valor máximo. Para obter um panorama abrangente, realizamos uma busca na literatura por valores de alta precisão de E_{xc} para caracterizar o comportamento da energia de troca e correlação exata. Os resultados em átomos, pequenas moléculas, séries de íons, e Si bulk mostraram-se muito distantes do valor máximo de Lieb e Oxford, cerca de metade do valor matemático λ_{LO} . Os valores mais baixos da razão $\lambda[n] = E_{xc}[n]/E_x^{LDA}[n]$ foram encontrados em distribuições mais densas de densidades, onde efeitos de troca são dominantes. Por outro lado, os maiores valores de $\lambda[n]$ foram observados em sistemas mais leves e com densidades mais rarefeitas, como por exemplo em regimes extremos de modelos: o limite de confinamento nulo no átomo de Hooke e o regime de baixas densidades do líquido de elétrons (apresentando o maior valor observado, $\lambda_{EL} = 1.9555$). Ressaltamos que estas informações podem auxiliar na compreensão do comportamento da energia de correlação, e quais são as contribuições mais relevantes, cinética ou Coulombiana, estática ou dinâmica. É possível ainda utilizar $\lambda[n]$ como base para um indicador da presença de correlação, ou testar $\lambda^{aprox}[n]$ de modo a verificar o comportamento ou até a violação de diversos funcionais aproximados.

Convém notar que a redução da constante máxima λ_{LO} já ocorreu anteriormente na literatura de forma rigorosa: esta foi inicialmente estimada por Lieb como $\lambda_L = 11.5$ (12), posteriormente sofisticada para $\lambda_{LO} = 2.27$ por Lieb e Oxford (13). Este último valor independende da simetria da função de onda, sendo válido para sistemas Coulombianos, tridimensionais, com cargas iguais, e com qualquer número de partículas. Mais recentemente, Chan and Handy (14) revisitaram numericamente o valor máximo, obtendo $\lambda_{CH} = 2.2149$, e reforçam a dificuldade de se obter analitica ou numericamente um valor mais preciso. Para um fixo número de partículas, no entanto, Lieb e Oxford demonstraram ser possível obter um valor reduzido de $\lambda(N)$, que cresce monotonicamente com N, sendo limitado pelo valor máximo para qualquer número de partículas.

Dentre os diversos funcionais aproximados disponíveis, apenas certos funcionais não-empíricos satisfazem o vínculo de Lieb-Oxford, seja de modo local (LDA), através de uma limitação no limite assintótico de gradientes, através da forma da GGA (*e.g.* PW91) ou através de um parâmetro (*e.g.* PBE). O funcional GGA PBE faz uso explicitamente da constante de Lieb-Oxford, assim como muitos dos funcionais baseados na forma PBE (p.ex., RPBE, SOGGA, PBE(β,μ) ou que fazem uso aninhado (*nested*) de PBE (p.ex., TPSS meta-GGA).

Os testes da modificação de PBE em propriedades energéticas e estruturais de átomos, moléculas, e sólidos demonstraram que tanto a redução da constante de Lieb-Oxford, quanto a inserção da dependência com o número de partículas produzem uma redução do fator de enhancement e consequentemente um aumento da energia de troca e da energia total, tornando o funcional mais próximo da LDA e reduzindo o caráter GGA do PBE. De modo geral, a modificação é benéfica em propriedades onde PBE difere muito do resultado esperado, como vimos em energias de afinidade eletrônica de átomos leves, e onde o resultado esperado encontra-se entre LDA e PBE, como vimos nas constantes de rede e nas energias de ligação do Ar₂. Para propriedades onde PBE já fornece o resultado próximo do experimental, a modificação do vínculo de Lieb-Oxford deteriora os resultados. Este é um problema da forma como o vínculo é implementado no PBE, pois não obtém-se uma melhora sistemática em moléculas e sólidos. É possível também que a forma da implementação do vínculo localmente seja demasiado forte, visto que o limite global é satisfeito por grandezas integradas. Outros funcionais que violam o limite localmente podem obter bons resultados (e.g. BLYP, revPBE, AM05), o que nos leva à questão da importância da satisfação local deste vínculo e até de sua relevância. Notemos apenas que o aumento descontrolado do fator de enhancement desses funcionais muitas vezes conduz a excesso de repulsão em sistemas fracamente ligados, compromentendo a estabilidade da molécula.

Em uma terceira etapa, propusemos uma nova forma de construcao de funcionais orbitais e de insercao do vinculo de Lieb-Oxford. Através do *ansatz* conectando o limite superior e inferior de E_{xc} , obtivemos um desenvolvimento racional da estrutura e mecanismo de híbridos e uma abordagem paralela ao recente desenvolvimento de híbridos locais e de funcionais de conexão adiabática. No entanto, a nossa proposta baseada no limite de Lieb-Oxford mostra-se mais versatil do que a construcao via constante de acoplamento, devido à forma simples do limite inferior, λE_x^{LDA} , e do uso de E_c , para o qual há muitas informações disponíveis, evitando a manipulação e tratamento das componentes de correlação W_c e T_c . A forma de construção não-empírica baseada em vínculos do líquido de elétrons conduziu a progressos nas energias de correlação de átomos e moléculas. Futuramente, para avaliar o desempenho da hiper-GGA proposta em propriedades moleculares como geometrias de equilíbrio e energias de ligação, será necessário implementar a hiper-GGA de modo completamente autoconsistente. Para nossos propósitos, a implementação pós-autoconsistente forneceu um bom guia para o comportamento das energias de correlação de correlação e energias totais.

Para a obtenção dos nossos resultados desenvolvemos novas abordagens funcionais com implementações autoconsistentes (modificação de PBE no *demon2k*) e pós-autoconsistentes, realizando diversos testes com o pacote molecular *Gaussian 03*. Estas duas últimas etapas exigiram muitos cálculos em átomos e pequenas moléculas, uma experiência muito enriquecedora que introduziu alguns dos procedimentos para cálculos de química quântica, seus detalhes e desafios.

A análise do limite Lieb-Oxford que realizamos teve considerável impacto na forma de construção de funcionais. Zhao e Truhlar já consideraram o máximo valor verificado (λ_{EL}) na construção de um novo funcional para sólidos, SOGGA (87). Haas *et al.* (189), como vimos no capítulo 5, generalizaram a família de funcionais PBE(β,μ) (que inclui PBEsol) considerando λ_{EL} , demonstrando que a modificação que leva a PBEsol não é a única possível nem a única adequada para sólidos. Todos esses funcionais têm um desempenho superior a LDA e PBE para constantes de redes, e apresentam um peso dos gradientes na troca inferior a PBE.

Também convém ressaltar o trabalho de Rasänen *et al.* (190), publicado no *Physical Review Letters*, que generaliza nossa análise do limite Lieb-Oxford para sistemas bidimensionais, como pontos quânticos. Os valores típicos são novamente significamente menores do que o valor máximo da constante do limite obtido por Lieb, Solovej e Yngvason (109), e pertencem a uma faixa muito similar aos valores que observamos para três dimensões.

Por fim, podemos concluir que através da condição de Lieb-Oxford é possível investigar não só a energia de troca e correlação e seus funcionais aproximados, mas também questões muito fundamentais da DFT, como o problema de auto-interação, a inserção explícita do número de partículas nos funcionais aproximados, tratamento de ligação de moléculas de gases nobres, desenvolvimento de novos funcionais orbitais e limitações e progressos de funcionais locais e semilocais. Nesse contexto, propusemos modificações de importantes funcionais e também novas abordagens, como a construção da hiper-GGA sem parâmetros empíricos, a nova forma de correção de autointeração e a classe de funcionais da família PBE com λ reduzido. A construção de funcionais depende de uma compreensão da física da correlação eletrônica, e de soluções perspicazes e criativas para o "desafio de Dirac" (ver cap. 2). A ampla análise realizada, através de classes de sistemas e investigando os comportamentos para diferentes regimes de densidade, auxilia a compreender os efeitos de troca e correlação Coulombianos de um modo um pouco mais intuitivo, em termos da densidade. A abrangência dos sistemas estudados (átomos, moléculas, modelos, sólidos) ilustra a universalidade do limite de Lieb-Oxford e também da teoria do funcional da densidade.

Referências

1 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. v. 23, p. 542-548, 1927.

2 FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. **Atti della Accademia Nazionale dei Lincei**, v. 6, p. 602–607, 1927.

3 DIRAC, P. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.

4 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

5 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

6 REDNER, S. Citation statistics from 110 years of Physical Review. **Physics today**, v. 58, n. 6, p. 49–54, 2005.

7 MOST cited kournal articles 2005: chemistry. Disponível em: http://www.cas.org/spotlight/bchem05/bchem05.html. Acesso em: 17 mai. 2010.

8 CASIMIR, H. Haphazard reality - half a century of science. [S.I.]: Harper & Row, 1983.

9 DYSON, F. J.; LENARD, A. Stability of Matter. I. Journal of Mathematical Physics, v. 8, n. 3, p. 423–434, 1967.

10 LENARD, A.; DYSON, F. J. Stability of Matter. II. Journal of Mathematical Physics, v. 9, n. 5, p. 698–711, 1968.

11 LIEB, E. H.; THIRRING, W. E. Bound for the kinetic energy of fermions which proves the stability of matter. **Physical Review Letters**, v. 35, n. 11, p. 687–689, 1975.

12 LIEB, E. H. A lower bound for Coulomb energies. **Physics Letters A**, v. 70, n. 5-6, p. 444–446, 1979.

13 LIEB, E. H.; OXFORD, S. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. International Journal of Quantum Chemistry, v. 19, n. 3, p. 427–439, 1981.

14 CHAN, G. K.-L.; HANDY, N. C. Optimized Lieb-Oxford bound for the exchange-correlation energy. **Physical Review A**, v. 59, n. 4, p. 3075–3077, 1999.

15 DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. **Proceedings of the Royal Society of London.** Series A, v. 123, n. 792, p. 714–733, 1929.

16 KOHN, W.; SCHEFFLER, M.; WEINBERGER, P. **Walter Kohn:** personal stories and anecdotes told by friends and collaborators. [S.I.]: Springer Verlag, 2003.

17 HYLLERAAS, E. Über den grundterm der zweielektronenprobleme von H-, He, Li+, Be++ usw. **Zeitschrift für Physik A:** Hadrons and Nuclei, v. 65, n. 3, p. 209–225, 1930.

18 HEITLER, W.; LONDON, F. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik A:** Hadrons and Nuclei, v. 44, n. 6, p. 455–472, 1927.

19 LENNARD-JONES, P. The electronic structure of some diatomic molecules. **Transactions of the Faraday Society**, v. 25, p. 668–686, 1929.

20 JEFFREYS, H. On certain approximate solutions of linear differential equations of the second order. **Proceedings of the London Mathematical Society**, v. 23, n. 1, p. 428–436, 1924.

21 WENTZEL, G. Eine Verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik. Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei, v. 38, n. 6, p. 518–529, 1926. 22 KRAMERS, H. A. Wellenmechanik und halbzahlige quantisierung. **Zeitschrift für Physik A:** Hadrons and Nuclei, v. 39, n. 10, p. 828–840, 1926.

23 BRILLOUIN, L. La mécanique ondulatoire de schrödinger: une méthode générale de resolution par approximations successives. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences**, v. 183, p. 24–26, 1926.

24 HARTREE, D. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, p. 89–132, 1928.

25 FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik A:** Hadrons and Nuclei, v. 61, n. 1, p. 126–148, 1930.

26 SLATER, J. C. Note on Hartree's Method. Physical Review, v. 35, n. 2, p. 210-211, 1930.

27 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 89, n. 20, p. 457–484, 1927.

28 SLATER, J. The theory of complex spectra. Physical Review, v. 34, n. 10, p. 1293–1322, 1929.

29 LIEB, E. H. Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. **Reviews of Modern Physics**, v. 53, n. 4, p. 603–641, 1981.

30 KOHN, W. Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.

31 ERKOC, S.; UZER, T. Lecture notes on atomic and molecular physics. [S.I.]: World Scientific, 1996.

32 MORBEC, J.; CAPELLE, K. Notas de aula: a aproximação de Thomas-Fermi. [S.l.: s.n.], 2009.

33 BERNARDINI, C.; BONOLIS, L. Enrico Fermi: his work and legacy. [S.I.]: Springer, 2004.

34 SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review B**, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1951.

35 DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U. Density Functional Theory. [S.I.]: Springer-Verlag, 1990.

36 LEVY, M. Electron densities in search of hamiltonians. **Physical Review A**, v. 26, n. 3, p. 1200–1208, 1982.

37 LIEB, E. H. Density functionals for Coulomb systems. International Journal of Quantum Chemistry, v. 24, n. 3, p. 243–277, 1983.

38 VAN LEEUWEN, R. Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals. In: SABIN, J.; BRAENDAS, E. (Ed.). **Advances in Quantum Chemistry**. [S.I.]: Academic Press, 2003. v. 43, p. 25 – 94.

39 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4a, p. 1318–1343, 2006.

40 ATTACCALITE, C.; MORONI, S.; GORI-GIORGI, P.; BACHELET, G. B. Correlation energy and spin polarization in the 2d electron gas. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 25, p. 256601–1–256101–4, 2002.

41 PITTALIS, S.; RÄSÄNEN, E.; MARQUES, M. A. L. Local correlation functional for electrons in two dimensions. **Physical Review B**, v. 78, n. 19, p. 195322–1–195322–5, 2008.

42 VITOS, L.; JOHANSSON, B.; KOLLÁR, J.; SKRIVER, H. L. Exchange energy in the local airy gas approximation. **Physical Review B**, v. 62, n. 15, p. 10046–10050, 2000.

43 LIMA, N. A.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, L. N.; CAPELLE, K. Density functionals not based on the electron gas: local-density approximation for a Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 14, p. 146402–1–146402–4, 2003.

44 PARR, R. G.; YANG, W. **Density functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.I.]: Oxford University Press, 1989.

dis-45 ZIESCHE, Ρ. The high-density electron How its momentum gas: static **S(q)** tribution n(k) and its structure factor mutually relaare off-shell ted through the self-energy Sigma(k,omega). 2009. Disponível em: http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:0905.4144>. Acesso em: 17 mar. 2010.

46 MACKE, W. Über die wechselwirkungen im Fermi gas-polarisationsercheinungen, correlationsenergie, elektronenkondensation. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 5, p. 192–208, 1950.

47 GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. **Physical Review**, v. 106, n. 2, p. 364–368, 1957.

48 ONSAGER, L.; MITTAG, L.; STEPHEN, M. Integrals in the theory of electron correlations - dedicated to professor Dr. Erich Hückel on his 70th birthday. **Annalen der Physik**, v. 473, n. 71, 1966.

49 CARR, W. J.; MARADUDIN, A. A. Ground-state energy of a high-density electron gas. **Physical Review**, v. 133, n. 2A, p. A371–A374, 1964.

50 HOFFMAN, G. G. Correlation energy of a spin-polarized electron gas at high density. **Physical Review B**, v. 45, n. 15, p. 8730–8733, 1992.

51 ENDO, T.; HORIUCHI, M.; TAKADA, Y.; YASUHARA, H. High-density expansion of correlation energy and its extrapolation to the metallic density region. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7367–7372, 1999.

52 WIGNER, E. On the interaction of electrons in metals. **Physical Review**, v. 46, n. 11, p. 1002–1011, 1934.

53 WIGNER, P. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. **Transactions of the Faraday Society**, Royal Society of Chemistry, v. 34, p. 678–685, 1938.

54 NOZIÈRES, P.; PINES, D. Correlation energy of a free electron gas. **Physical Review**, v. 111, n. 2, p. 442–454, 1958.

55 COLDWELL-HORSFALL, R.; MARADUDIN, A. Zero-Point Energy of an Electron Lattice. **Journal of Mathematical Physics**, v. 1, n. 5, p. 395–404, 1960.

56 COLDWELL-HORSFALL, R. A.; MARADUDIN, A. A. Erratum: Zero-point energy of an electron lattice. Journal of Mathematical Physics, v. 4, n. 4, p. 582–582, 1963.

57 PERDEW, J. P.; KURTH, S. Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century. In: FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M. (Ed.). **A primer in density functional theory**. [S.I.]: Springer, 2003. p. 1–55. (Lecture Notes in Physics, v. 620).

58 BRUAL JR., G.; ROTHSTEIN, S. M. Rare gas interactions using an improved statistical method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 69, n. 3, p. 1177–1183, 1978.

59 GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. **Physical Review B**, v. 13, n. 10, p. 4274–4298, 1976.

60 VON BARTH, U.; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case.
i. Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 5, p. 1629–1642, 1972.

61 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.

62 VOSKO, S.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

63 PERDEW, J.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.

64 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992.

65 BARTH, U. Basic density-functional theory-an overview. **Physica Scripta**, v. 2004, n. T109, p. 9–39, 2004.

66 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. **Science**, v. 321, n. 5890, p. 792–794, 2008.

67 MARCUS, P. M.; JANAK, J. F.; WILLIAMS, A. R. (Ed.). **Computational methods in band theory**. [S.I.]: Plenum Press, 1971.

68 KLEINMAN, L. Exchange density-functional gradient expansion. **Physical Review B**, v. 30, n. 4, p. 2223–2225, 1984.

69 ANTONIEWICZ, P. R.; KLEINMAN, L. Kohn-Sham exchange potential exact to first order in $\rho(K \rightarrow)/\rho$. Physical Review B, v. 31, n. 10, p. 6779–6781, 1985.

70 MA, S.-K.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density. **Physical Review**, v. 165, n. 1, p. 18–31, 1968.

71 GELDART, D. J. W.; RASOLT, M. Exchange and correlation energy of an inhomogeneous electron gas at metallic densities. **Physical Review B**, v. 13, n. 4, p. 1477–1488, 1976.

72 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986.

73 BECKE, A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 84, n. 8, p. 4524–4529, 1986.

74 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

75 PERDEW, J. P. Electronic Structure of Solids. [S.I.]: Akademie Verlag, 1991.

76 PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, 1992.

77 BURKE, K.; PERDEW, J.; WANG, Y. Derivation of a generalized gradient approximation: the PW91 density functional. In: J.F. Dobson, G. V.; DAS, M. (Ed.). [S.I.]: Plenum Press, 1997. p. 81 – 121. (Electronic density functional theory: recent progress and new directions).

78 LEVY, M. Density-functional exchange correlation through coordinate scaling in adiabatic connection and correlation hole. **Physical Review A**, v. 43, n. 9, p. 4637–4646, 1991.

79 PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

80 LEE, I.-H.; MARTIN, R. M. Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids. **Physical Review B**, v. 56, n. 12, p. 7197–7205, 1997.

81 VAN MOURIK, T.; GDANITZ, R. J. A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 22, p. 9620–9623, 2002.

82 MATTSSON, A. E.; ARMIENTO, R.; SCHULTZ, P. A.; MATTSSON, T. R. Nonequivalence of the generalized gradient approximations pbe and pw91. **Physical Review B**, v. 73, n. 19, p. 195123, 2006.

83 PINES, D. A collective description of electron interactions: Iv. electron interaction in metals. **Physical Review**, v. 92, n. 3, p. 626–636, 1953.

84 ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on "generalized gradient approximation made simple". **Physical Review Letters**, v. 80, n. 4, p. 890–890, 1998.

85 HAMMER, B.; HANSEN, L.; NØRSKOV, J. Improved adsorption energetics within densityfunctional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7413–7421, 1999.

86 WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. **Physical Review B**, v. 73, n. 23, p. 235116–1–235116–6, 2006.

87 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 18, p. 184109–1–184109–8, 2008.

88 PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 13, p. 136406–1–136406–4, 2008.

89 PEDROZA, L. S.; DA SILVA, A. J. R.; CAPELLE, K. Gradient-dependent density functionals of the Perdew-Burke-Ernzerhof type for atoms, molecules, and solids. **Physical Review B**, v. 79, n. 20, p. 201106–1–201106–4, 2009.

90 ARMIENTO, R.; MATTSSON, A. E. Functional designed to include surface effects in selfconsistent density functional theory. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085108–1–085108–5, 2005.

91 KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: theory and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 1, p. 3–60, 2008.

92 TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 14, p. 146401–1–146401–4, 2003.

93 VON WEIZSÄCKER, C. Zur theorie dier kernmassen. Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei, v. 96, p. 431–458, 1935.

94 HARRIS, J.; JONES, R. O. The surface energy of a bounded electron gas. Journal of Physics F: Metal Physics, v. 4, n. 8, p. 1170–1186, 1974.

95 BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.

96 LEVY, M.; PERDEW, J. P. Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. **Physical Review A**, v. 32, n. 4, p. 2010–2021, 1985.

97 ARBUZNIKOV, A. V.; KAUPP, M. What can we learn from the adiabatic connection formalism about local hybrid functionals? **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 21, p. 214107–1–214107–12, 2008.

98 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 3, p. 1040–1046, 1996.

176

99 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.

100 BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. L. Development of density functionals for thermochemical kinetics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 8, p. 3405–3416, 2004.

101 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.

102 JARAMILLO, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Local hybrid functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 3, p. 1068–1073, 2003.

103 PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; TAO, J.; SCUSERIA, G. E. Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction. **Physical Review A**, v. 78, n. 5, p. 052513–1–052513–13, 2008.

104 MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Self-interaction-free exchange-correlation functional for thermochemistry and kinetics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 9, p. 091102–1–091102–4, 2006.

105 BECKE, A. D. A real-space model of nondynamical correlation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 6, p. 2972–2977, 2003.

106 BECKE, A. D. Real-space post-Hartree–Fock correlation models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 6, p. 064101–1–064101–6, 2005.

107 ODASHIMA, M. M.; CAPELLE, K. Nonempirical hyper-generalized-gradient functionals constructed from the Lieb-Oxford bound. **Physical Review A**, v. 79, n. 6, p. 062515–1–062515–6, 2009.

108 GRABO, T.; KREIBICH, T.; GROSS, E. K. U. Optimized effective potential for atoms and molecules. **Molecular Engineering**, v. 7, n. 1-2, p. 27–50, 1997.

109 LIEB, E. H.; SOLOVEJ, J. P.; YNGVASON, J. Ground states of large quantum dots in magnetic fields. **Physical Review B**, v. 51, n. 6, p. 10646–10665, 1995.

110 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

111 CRUZ, F.; LAM, K.; BURKE, K. Exchange-correlation energy density from virial theorem. Journal of Physical Chemistry A, v. 102, n. 25, p. 4911–4917, 1998.

112 PARR, R.; GHOSH, S. Toward understanding the exchange-correlation energy and total-energy density functionals. **Physical Review A**, v. 51, n. 5, p. 3564–3570, 1995.

113 CHAKRAVORTY, S.; GWALTNEY, S.; DAVIDSON, E.; PARPIA, F.; FISCHER, C. F. Groundstate correlation energies for atomic ions with 3 to 18 electrons. **Physical Review A**, v. 47, n. 5, p. 3649–3670, 1993.

114 ZHAO, Q.; MORRISON, R.; PARR, R. From electron densities to Kohn-Sham kinetic energies, orbital energies, exchange-correlation potentials, and exchange-correlation energies. **Physical Review A**, v. 50, n. 3, p. 2138–2142, 1994.

115 MORRISON, R.; ZHAO, Q. Solution to the Kohn-Sham equations using reference densities from accurate, correlated wave functions for the neutral atoms helium through argon. **Physical Review A**, v. 51, n. 3, p. 1980–1984, 1995.

116 SPRUCH, L. Pedagogic notes on Thomas-Fermi theory (and on some improvements): atoms, stars, and the stability of bulk matter. **Reviews of Modern Physics**, v. 63, n. 1, p. 151–209, 1991.

117 PERDEW, J.; CONSTANTIN, L.; SAGVOLDEN, E.; BURKE, K. Relevance of the slowly varying electron gas to atoms, molecules, and solids. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 22, p. 223002, 2006.

118 UMRIGAR, C.; GONZE, X. Accurate exchange-correlation potentials and total-energy components for the helium isoelectronic series. **Physical Review A**, v. 50, n. 5, p. 3827–3837, 1994.

119 LAUFER, P.; KRIEGER, J. Test of density-functional approximations in an exactly soluble model. **Physical Review A**, v. 33, n. 3, p. 1480–1491, 1986.
120 DAVIDSON, E. R.; HAGSTROM, S. A.; CHAKRAVORTY, S. J.; UMAR, V. M.; FISCHER, C. F. Ground-state correlation energies for two- to ten-electron atomic ions. **Physical Review A**, v. 44, n. 11, p. 7071–7083, 1991.

121 HUANG, C.-J.; UMRIGAR, C. Local correlation energies of two-electron atoms and model systems. **Physical Review A**, v. 56, n. 1, p. 290–296, 1997.

122 KAIS, S.; HERSCHBACH, D. R.; HANDY, N. C.; MURRAY, C. W.; LAMING, G. J. Density functionals and dimensional renormalization for an exactly solvable model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 417–425, 1993.

123 TAUT, M. Two electrons in a homogeneous magnetic field: particular analytical solutions. **Journal of Physics A:** Mathematical and General, v. 27, n. 3, p. 1045–1055, 1994.

124 KESTNER, N.; SINANOGLU, O. Study of electron correlation in helium-like systems using an exactly soluble model. **Physical Review**, v. 128, n. 6, p. 2687–2692, 1962.

125 O'NEILL, D.; GILL, P. Wave functions and two-electron probability distributions of the Hooke'slaw atom and helium. **Physical Review A**, v. 68, n. 2, p. 022505–1–022505–7, 2003.

126 IVANOV, S.; BURKE, K.; LEVY, M. Exact high-density limit of correlation potential for twoelectron density. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 21, p. 10262–10268, 1999.

127 TAUT, M. Two electrons in an external oscillator potential: Particular analytic solutions of a coulomb correlation problem. **Physical Review A**, v. 48, n. 5, p. 3561–3566, 1993.

128 ZHU, W.; TRICKEY, S. Analytical solutions for two electrons in an oscillator potential and a magnetic field. **Physical Review A**, v. 72, n. 2, p. 022501–1–022501–5, 2005.

129 FILIPPI, C.; UMRIGAR, C.; TAUT, M. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 2, p. 1290–1296, 1994.

130 HSING, C. R.; CHOU, M. Y.; LEE, T. K. Exchange-correlation energy in molecules: A variational quantum monte carlo study. **Physical Review A**, v. 74, n. 3, p. 032507–1–032507–10, 2006.

131 HOOD, R. Q.; CHOU, M. Y.; WILLIAMSON, A. J.; RAJAGOPAL, G.; NEEDS, R. J.; FOUL-KES, W. M. C. Quantum monte carlo investigation of exchange and correlation in silicon. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 17, p. 3350–3353, 1997.

132 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; ZUPAN, A.; BURKE, K. Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 4, p. 1522–1531, 1998.

133 STOLL, H.; SAVIN, A.; PREUSS, H. An application of correlation energy density functionals to atoms and molecules. **Theoretica Chimica Acta**, v. 70, n. 6, p. 407–419, 1986.

134 LÜCHOW, A.; ANDERSON, J. B. First-row hydrides: Dissociation and ground state energies using quantum Monte Carlo. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 17, p. 7573–7578, 1996.

135 FILIPPI, C.; UMRIGAR, C. J. Multiconfiguration wave functions for quantum Monte Carlo calculations of first-row diatomic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 1, p. 213–226, 1996.

136 MANTEN, S.; LÜCHOW, A. On the accuracy of the fixed-node diffusion quantum Monte Carlo method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 12, p. 5362–5366, 2001.

137 FRISCH M. J. et al. **Gaussian 03 Revision B.04.** Pittsburgh: Gaussian, Inc. 2003. (Software científico).

138 O'NEILL, D.; GILL, P. Benchmark correlation energies for small molecules. **Molecular Physics**, v. 103, n. 6, p. 763–766, 2005.

139 CARROLL, M.; BADER, R.; VOSKO, S. Local and non-local spin density functional calculations of the correlation energy of atoms in molecules. **Journal of Physics B:** Atomic and Molecular Physics, v. 20, n. 15, p. 3599–3629, 1987.

140 GRITSENKO, O. V.; SCHIPPER, P. R. T.; BAERENDS, E. J. Exchange and correlation energy in density functional theory: comparison of accurate density functional theory quantities with traditional Hartree–Fock based ones and generalized gradient approximations for the molecules Li_2 , N_2 , F_2 . **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 13, p. 5007–5015, 1997. 141 BAERENDS, E. J. Exact exchange-correlation treatment of dissociated H_2 in density functional theory. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 13, p. 133004–133004–4, 2001.

142 ENDO, T.; HORIUCHI, M.; TAKADA, Y.; YASUHARA, H. High-density expansion of correlation energy and its extrapolation to the metallic density region. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7367–7372, 1999.

143 PERDEW, J. P.; KURTH, S. Density functionals for non-relativistic coulomb systems. In: **Density Functionals: Theory and Applications**. [S.I.]: Springer, 1998. (Lecture Notes in Physics, v. 500), p. 8–59.

144 CANCIO, A. C.; CHOU, M. Y.; HOOD, R. Q. Comparative study of density-functional theories of the exchange-correlation hole and energy in silicon. **Physical Review B**, v. 64, n. 11, p. 115112–1–115112–15, 2001.

145 JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Reviews of Modern Physics**, v. 61, n. 3, p. 689–746, 1989.

146 LEVY, M.; PERDEW, J. Tight bound and convexity constraint on the exchange-correlationenergy functional in the low-density limit, and other formal tests of generalized-gradient approximations. **Physical Review B**, v. 48, n. 16, p. 11638–11645, 1993.

147 LANGRETH, D.; MEHL, M. Beyond the local-density approximation in calculations of groundstate electronic properties. **Physical Review B**, v. 28, n. 4, p. 1809–1834, 1983.

148 PERDEW, J.; BURKE, K. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 309–319, 1996.

149 CSONKA, G. I.; PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; PHILIPSEN, P. H. T.; LEBÈGUE, S.; PAIER, J.; VYDROV, O. A.; ÁNGYÁN, J. G. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. **Physical Review B**, v. 79, n. 15, p. 155107–1–155107–14, 2009.

150 OLIVER, G. L.; PERDEW, J. P. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. **Physical Review A**, v. 20, n. 2, p. 397–403, 1979.

151 KÖSTER A. M. et al. deMon2k v.2.4.2. 2006 (Software científico).

152 ODASHIMA, M. M.; CAPELLE, K.; TRICKEY, S. B. Tightened Lieb-Oxford bound for systems of fixed particle number. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 5, n. 4, p. 798–807, 2009.

153 CHAKRAVORTY, S.; DAVIDSON, E. Refinement of the asymptotic Z expansion for the groundstate correlation energies of atomic ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 15, p. 6167–6172, 1996.

154 ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchangecorrelation functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 5029–1–5029–8, 1999.

155 PERDEW, J. P.; PARR, R. G.; LEVY, M.; BALDUZ JR, J. L. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 23, p. 1691–1694, 1982.

156 BONDYBEY, V. Electronic structure and bonding of Be₂. **Chemical Physics Letters**, v. 109, n. 5, p. 436–441, 1984.

157 GOURSOT, A.; MALRIEU, J.; SALAHUB, D. Bonding in C₂ and Be₂: Broken symmetry and correlation in DFT solutions. **Theoretical Chemistry Accounts:** Theory, Computation, and Modeling, v. 91, n. 3, p. 225–236, 1995.

158 OGILVIE, J.; WANG, F. Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species. **Journal of Molecular Structure**, v. 273, p. 277–290, 1992.

159 DIACONU, C.; CHO, A.; DOLL, J.; FREEMAN, D. Broken-symmetry unrestricted hybrid density functional calculations on nickel dimer and nickel hydride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 10026–1–10026–15, 2004.

160 STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E.; TAO, J.; PERDEW, J. P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 23, p. 12129–12137, 2003.

161 DEFREES, D.; LEVI, B.; POLLACK, S.; HEHRE, W.; BINKLEY, J.; POPLE, J. Effect of electron correlation on theoretical equilibrium geometries. Journal of the American Chemical Society, v. 101, n. 15, p. 4085–4089, 1979.

162 SWENSON, D.; JAEGER, H.; DYKSTRA, C. Clustering of molecular hydrogen around benzene. **Chemical Physics**, v. 326, n. 2-3, p. 329–334, 2006.

163 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply to Comment on "Generalized gradient approximation made simple". **Physical Review Letters**, v. 80, n. 4, p. 891–892, 1998.

164 KAMIYA, M.; TSUNEDA, T.; HIRAO, K. A density functional study of van der Waals interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 13, p. 6010–6015, 2002.

165 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 15, p. 5121–5129, 2006.

166 GERBER, I. C.; ÁNGYÁN, J. G. London dispersion forces by range-separated hybrid density functional with second order perturbational corrections: The case of rare gas complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 4, p. 044103–1–044103–14, 2007.

167 KANNEMANN, F.; BECKE, A. Van der waals interactions in density-functional theory: Rare-gas diatomics. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 5, n. 4, p. 719–727, 2009.

168 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 7, p. 073005–1–073005–4, 2009.

169 WESOŁOWSKI, T. A. Comment on "Anisotropic intermolecular interactions in van der Waals and hydrogen-bonded complexes: What can we get from density-functional calculations?" [J. Chem. Phys. 111, 7727 (1999)]. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 4, p. 1666–1667, 2000.

170 ZHANG, Y.; PAN, W.; YANG, W. Describing van der waals interaction in diatomic molecules with generalized gradient approximations: The role of the exchange functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 19, p. 7921–7925, 1997.

171 XU, X.; GODDARD, W. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 101, n. 9, p. 2673–2677, 2004.

172 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; LASKOWSKI, R. Insight into the performance of gga functionals for solid-state calculations. **Physical Review B**, v. 80, n. 19, p. 195109– 1–195109–13, 2009.

173 CSONKA, G. I.; VYDROV, O. V.; SCUSERIA, G. E.; RUZSINSZKY, A.; PERDEW, J. P. Diminished gradient dependence of density functionals: Constraint satisfaction and self-interaction correction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 24, p. 244107–1–244107–7, 2007.

174 BLAHA, P.; KVASNICKA, G. K. H. M. D.; LUITZ, J. WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Austria. [S.I.], 2001. (Manual técnico).

175 SINGH, D. J.; NORDSTRÖM, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method**. 2nd. ed. [S.I.]: Springer, 2006.

176 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. **Physical Review B**, v. 79, n. 8, p. 085104–1–085104–10, 2009.

177 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Erratum: Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals [Phys. Rev. B 79, 085104 (2009)]. **Physical Review B**, v. 79, n. 20, p. 209902, 2009.

178 PERDEW, J.; KURTH, S.; ZUPAN, A.; BLAHA, P. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 12, p. 2544–2547, 1999.

179 GILL, P. Obituary: density functional theory (1927–1993). Australian Journal of Chemistry, v. 54, p. 661–662, 2001.

180 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Fractional spins and static correlation error in density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 12, p. 121104–1–121104–4, 2008.

181 VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; PERDEW, J. P. Tests of functionals for systems with fractional electron number. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 15, p. 154109–1–15419–9, 2007.

182 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Development of exchange-correlation functionals with minimal many-electron self-interaction error. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 19, p. 191109–1–191109–5, 2007.

183 GRITSENKO, O. V.; VAN LEEUWEN, R.; BAERENDS, E. J. On the optimal mixing of the exchange energy and the electron-electron interaction part of the exchange-correlation energy. **In-ternational Journal of Quantum Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 1375–1384, 1996.

184 ERNZERHOF, M.; PERDEW, J. P.; BURKE, K. Coupling-constant dependence of atomization energies. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 285–295, 1997.

185 BECKE, A. D. A new inhomogeneity parameter in density-functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 6, p. 2092–2098, 1998.

186 LUNDIN, U.; ERIKSSON, O. Novel method of self-interaction corrections in density functional calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley, v. 81, n. 4, p. 247–252, 2001.

187 PERDEW, J.; TAO, J.; STAROVEROV, V.; SCUSERIA, G. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 6898–6911, 2004.

188 PERDEW, J.; RUZSINSZKY, A.; TAO, J.; STAROVEROV, V.; SCUSERIA, G.; CSONKA, G. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 1, p. 062201–1–062201–9, 2005.

189 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P.; PEDROZA, L. S.; DA SILVA, A. J. R.; ODASHIMA, M. M.; CAPELLE, K. Systematic investigation of a family of gradient-dependent functionals for solids. **Physical Review B**, v. 81, n. 12, p. 125136–1–125136–10, 2010.

190 RÄSÄNEN, E.; PITTALIS, S.; CAPELLE, K.; PROETTO, C. R. Lower bounds on the exchangecorrelation energy in reduced dimensions. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 20, p. 206406–1– 206406–4, 2009.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo