

# FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

(8)

ESTES FUNCIONAIS INCLUEM A PORÇÃO NÃO-CLÁSSICA DA INTERAÇÃO ELETRÔN-ELETRÔN (TERMOS DE TROCA E CORRELAÇÃO) ALÉM DE CORREÇÕES PARA A AUTO-INTERAÇÃO) ALÉM DE CORREÇÕES PARA A ENERGIA CINÉTICA ( $T[p] - T_S[p]$ )

## 1. RELAÇÕES EXATAS

NÃO EXISTE UM PROCEDIMENTO SISTEMÁTICO PARA MELHORAR OS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO (DIFERENTEMENTE DO QUE OCORRE COM O MÉTODO CI ~~EM~~ BASES MAIS EXTENSAS + NÚMERO MAIOR DE DETERMINANTES)

PORÉM, EXISTEM RELAÇÕES EXATAS QUE DEVEM SER OBEDECIDAS PELOS FUNCIONAIS. ESTAS RELAÇÕES NOS AUXILIAM NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FUNCIONAIS.

### EXEMPLOS:

- ① REGRAS DE SOMA DOS BURACOS DE TROCA E CORRELAÇÃO
- ② CONDIÇÃO DE CÚSPIDE INTERELETRÔNICO
- ③ CONDIÇÕES DE ESCALONAMENTO:
- ④ PROPRIEDADES ASSINTÓTICAS:  
- LIMITE DE SISTEMAS MONOELETRÔNICOS:

$$\begin{aligned} E_x[\rho_\lambda] &= \lambda E_x[\rho] \\ \rho_\lambda(\vec{r}) &= \lambda^3 \rho(\lambda \vec{r}) \end{aligned}$$

$$E_c[\rho] = 0$$

$$E_x[\rho] = -E_j[\rho]$$

(AUTO-INTERAÇÃO)

①

PORÉM, TODOS OS FUNCIONAIS APROXIMADOS VIOLAM ALGUMAS DESTAS RELAÇÕES EXATAS.

## 2. A CONEXÃO ADIABÁTICA

VAMOS INTRODUIZIR UM PARÂMETRO DE ACOPLAMENTO ENTRE O SISTEMA DE ELÉTRONS NÃO-INTERAGENTES E O SISTEMA REAL DE FORMA

QUE:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \hat{V}^\lambda + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\lambda: 0 \rightarrow 1$$

ASSIM, O POTENCIAL EXTERNO É AJUSTADO DE ACORDO COM  $\lambda$  PARA QUE A DENSIDADE SEJA SEMPRE IGUAL A  $\rho(\vec{r})$ , A DENSIDADE DO SISTEMA REAL DE ELÉTRONS INTERAGENTES.

ENTÃO:

$$\lambda=0 \quad \hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}^{\lambda=0} = \hat{T} + \sum_i^N v_S(\vec{r}_i)$$

$$v_S(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}{r_{12}} + v_{xc}(\vec{r}_1) + v(\vec{r}_1)$$

$$\lambda=1 \quad \hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{V}^{\lambda=1} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$= \hat{T} + \sum_i^N v(\vec{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

↑  
INTERAÇÕES ELÉTRON-NÚCLEO

↑  
INTERAÇÕES ELÉTRON-NÚCLEO

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

• ASSIM:

$$\langle \Psi^\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi^\lambda \rangle = T^\lambda[\rho] + E_{ee}^\lambda[\rho] + V^\lambda[\rho]$$

• ONDE:

$$T^\lambda[\rho] = \langle \Psi^\lambda[\rho] | \hat{T} | \Psi^\lambda[\rho] \rangle$$

$$E_{ee}^\lambda[\rho] = \langle \Psi^\lambda[\rho] | \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} | \Psi^\lambda[\rho] \rangle$$

$\Psi^\lambda[\rho]$  = A FUNÇÃO DE ONDA ASSOCIADA COM  $\lambda$  E COM A DENSIDADE  $\rho$ .

PARA  $\lambda=1$ , NÓS VIMOS QUE:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$E_{xc}[\rho] = E_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

(1)

$$E^{\lambda=1}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho]$$

(2)

VEJA ANEXO I:

(3)

**ANEXO I**

CONSIDERE A EQUAÇÃO  $\hat{H}_\lambda \Psi^\lambda = E \Psi^\lambda$

CONSIDERE A INTEGRAL  $\langle \hat{H}_\lambda \rangle$  NUMA VARIAÇÃO INFINITESIMAL DE  $\lambda$ .

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d\langle \Psi^\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi^\lambda \rangle}{d\lambda} \quad dE = \left[ \frac{d\langle \Psi^\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi^\lambda \rangle}{d\lambda} \right] \cdot d\lambda$$

MAS, PELO TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d\langle \Psi^\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi^\lambda \rangle}{d\lambda} = \langle \Psi^\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \Psi^\lambda \rangle$$

$$\frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( \hat{T} + \hat{V}^\lambda + \lambda \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right) = \frac{d\hat{V}^\lambda}{d\lambda} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

ENTÃO, INTEGRANDO EM  $\lambda$ :

$$\int_0^1 \frac{dE}{d\lambda} d\lambda = \int_0^1 \left\langle \Psi^\lambda \left| \frac{d\hat{V}^\lambda}{d\lambda} \right| \Psi^\lambda \right\rangle \cdot d\lambda + \int_0^1 \left\langle \Psi^\lambda \left| \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi^\lambda \right\rangle d\lambda$$

INTEGRAL SOBRE AS COORDENADAS DOS ELÉTRONS

$$\int_0^1 dE = \int_0^1 \left\langle \Psi^\lambda \left| \frac{d\hat{V}^\lambda}{d\lambda} \right| \Psi^\lambda \right\rangle d\lambda + \int_0^1 \left\langle \Psi^\lambda \left| \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi^\lambda \right\rangle d\lambda$$

INTEGRANDO AMBOS OS LADOS DE  $\lambda=0$  ATÉ  $\lambda=1$ :

$$E^{\lambda=1} - E^{\lambda=0} = \int_0^1 \langle \Psi^\lambda | d\hat{V}^\lambda | \Psi^\lambda \rangle + \int_0^1 \langle \Psi^\lambda | \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi^\lambda \rangle d\lambda$$

$$E^{\lambda=1} - E^{\lambda=0} = \langle \Psi | \hat{V}^{\lambda=1} | \Psi \rangle - \langle \Theta_s | \sum_{s=1}^N v_s(\vec{r}_s) | \Theta_s \rangle + \int_0^1 \langle E_{ee} \rangle^\lambda d\lambda$$

MAS

$$\langle E_{ee} \rangle = J[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) hxc(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

ENTÃO:

CONSTANTE EM RELAÇÃO A  $\lambda$

$$\int_0^1 \langle E_{ee} \rangle^\lambda d\lambda = \int_0^1 J[\rho] d\lambda + \int_0^1 \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) hxc(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\lambda = J[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) hxc(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\lambda \quad (I.1)$$

ENTÃO:

$\rightarrow E_{ne}[\rho]$

$$E^{\lambda=1} - E^{\lambda=0} = \langle \Psi | \hat{V}^{\lambda=1} | \Psi \rangle - \langle \Theta_S | \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}_i) | \Theta_S \rangle + J[\rho]$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^1 \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\lambda$$

MAS  $E^{\lambda=0} = T_S[\rho] + \langle \Theta_S | \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}_i) | \Theta_S \rangle$

$$E^{\lambda=1} = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^1 \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\lambda$$

COMPARANDO COM (2):

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int_0^1 \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\lambda$$

• DEFININDO O BURACO DE TROCA CORRELAÇÃO MÉDIO:

$$\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \int_0^1 h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\lambda$$

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

• CONCLUSÃO: ESTA INTEGRAL INCLUI NATURALMENTE A DIFERENÇA  $(T[\rho] - T_S[\rho])$  EM  $E_{xc}[\rho]$

TAL EQUAÇÃO PODE SER ESCRITA AINDA COMO:

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \langle E_{ee}^{\lambda} \rangle d\lambda - J[\rho]$$

TERMO CTE EM TODOS OS SISTEMAS, POIS  $\rho$  É SEMPRE IGUAL



OBSERVE QUE AO UTILIZAR O SISTEMA DE ELÉTRONS NÃO-INTERAGENTES

$$T[\rho] \longrightarrow T_S[\rho]$$

$$h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \longrightarrow \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{BURACO DE TROCA-} \\ \text{CORRELAÇÃO M\u00c9DIO} \end{array}$$

$$\text{ONDE } \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \int_0^1 h_{xc}^\lambda(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\lambda$$

FELIZMENTE, AS RELAÇÕES EXATAS SEGUIDAS POR  $h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$  TAMBÉM SERÃO SEGUIDAS POR  $\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ , TAIS COMO AS REGRAS DE SOMA.

### 3. A APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL

BASEADO NO MODELO HIPOTÉTICO DO GÁS DE ELÉTRONS UNIFORME, NO QUAL A DENSIDADE ELETRÔNICA  $e^-$  É CONSTANTE EM QUALQUER PONTO DO ESPAÇO. O SISTEMA É ELETRICAMENTE NEUTRO, DE FORMA QUE A CARGA POSITIVA TAMBÉM ESTÁ DISTRIBUÍDA DE FORMA UNIFORME.

NESTE CASO ("LOCAL DENSITY APPROXIMATION", LDA):

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

①

NÃO INDICA FUNCIONAL, POIS RETORNA UMA FUNÇÃO, NÃO UM NÚMERO

ONDE  $\epsilon_{xc}$  É A ENERGIA DE TROCA-CORRELAÇÃO POR ELÉTRON DO GÁS COM DENSIDADE  $\rho$ .

E POSSÍVEL ESCREVER:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho)$$

ONDE

$$E_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}$$

← TERMO CONHECIDO EXATAMENTE PARA UM GÁS DE ELÉTRONS

ASSIM:

$$v_{xc}^{LDA} = v_x^{LDA} + v_c^{LDA} = \underbrace{\int \rho(\vec{r}) E_x d\vec{r}}_{v_x^{LDA}} + \underbrace{\int \rho(\vec{r}) E_c d\vec{r}}_{v_c^{LDA}}$$

$$v_x^{LDA} = \int \left[ -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \cdot \rho(\vec{r})^{1/3} \cdot \rho(\vec{r}) \right] d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}$$

$$v_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \cdot \frac{4}{3} \cdot \rho(\vec{r})^{1/3} = -\left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3}$$

PARA CORRELAÇÃO NÃO HÁ EXPRESSÃO EXATA. PORÉM, EXPRESSÕES PRECISAS PARA  $E_c$  FORAM ENCONTRADAS COM BASE EM RESULTADOS DE MONTE CARLO QUÂNTICO. POR EXEMPLO, HÁ UMA EXPRESSÃO DESENVOLVIDA POR VOSKO, WILK E NUSAIR EM 1980:

$$E_c(\rho) = E_c^{VWN}(\rho) \quad \text{E} \quad v_c(\rho) = v_c^{VWN}(\rho)$$

OU, POR EXEMPLO, POR PERDEW E WANG EM 1992.



VWN

$$E_c = A \left\{ \ln \left( \frac{x^2}{X(x)} \right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left( \frac{Q}{2x+b} \right) \right.$$

$$\left. - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left( \frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\}$$

$$X(x) = x^2 + bx + c$$

$$Q = (4c - b^2)^{1/2}$$

$x_0, b, c \Rightarrow$  PARÂMETROS

$$x = r_s^{1/2}$$

$$A = \text{cte}$$

$$\text{ONDE } r_s = \left( \frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}$$

A APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL  
CONSISTE EM CONSIDERAR A DENSIDADE CONSTANTE  
AO REDOR DE CADA PONTO DO ESPAÇO  
E INTEGRAR A CONTRIBUIÇÃO EM TODO  
O ESPAÇO ATRAVÉS DA EQ. ①.

LDA É ADEQUADA QUANDO A  
DENSIDADE VARIA LENTAMENTE DE UM  
PONTO PARA OUTRO.