

4. A APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE DE SPIN (9)

LOCAL

O TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN ESTABELECE QUE A VARIÁVEL BÁSICA É A DENSIDADE DE ELETRÔNICA, $\rho(\vec{r})$. ASSIM, O FUNCIONAL DE TROCA-CORRELAÇÃO EXATO DEVE DEPENDER SOMENTE DE $\rho(\vec{r})$, A DENSIDADE DE CARGA, E NÃO DAS DENSIDADES DE SPIN (DESDE QUE O POTENCIAL EXTERNO NÃO DEPENDA DO SPIN, COMO NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO). PORÉM, É MAIS VANTAJOSO EMPREGAR FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO APROXIMADOS QUE DEPENDEM DAS DENSIDADES DE SPIN, $\rho_\alpha(\vec{r})$ E $\rho_\beta(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}$$

ONDE:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$$

DENSIDADE DE CARGA

PODEMOS DEFINIR:

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$$

DENSIDADE DE MAGNETIZAÇÃO

ENTÃO:

$$v_{\text{efet}}^\alpha(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{S E_{xc}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})]}{S \rho_\alpha(\vec{r})}$$

$$v_{\text{efet}}^\beta(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{S E_{xc}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})]}{S \rho_\beta(\vec{r})}$$

ESTA IDÉIA PODE SER EXTENDIDA → SDFT

(1)

A FORMA DOS ORBITAIS KS DEPENDE DO SPIN EM VHF

ASSIM:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_{\text{efet}}^{\alpha}(\vec{r}_1) \right] \psi_i^{\alpha} = \epsilon_i \psi_i^{\alpha}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_{\text{efet}}^{\beta}(\vec{r}_1) \right] \psi_j^{\beta} = \epsilon_j \psi_j^{\beta}$$

• TEMOS ASSIM UM CONJUNTO DE EQS.
ACOPLADAS, COM POTENCIAIS EFETIVOS
DISTINTOS PARA ELÉTRONS DE SPIN
 α E DE SPIN β .

• SEMELHANÇA ENTRE OS MÉTODOS:

DFT	→	RHF
SDF	→	UHF

DESEMPENHO DA APROXIMAÇÃO LDA (SVWN):
 (TROCA LDA = TROCA DE SLATER) CORRELAÇÃO LDA = VWN)
 SATISFATÓRIOS PARA GEOMETRIAS,
 ① RESULTADOS FREQUÊNCIAS HARMÔNICAS E MOMENTOS
 DE DIPÓLO

• DISTÂNCIAS DE LIGAÇÃO (Å):

MOLECULA	r_{XY}	SVWN		EXP
		6-31G(d,p)	6-311++G(d,p)	
H ₂	r_{HH}	0,765	0,765	0,741
C ₂ H ₆	r_{CC}	1,513	1,510	1,526
	r_{CH}	1,105	1,101	1,088
C ₂ H ₄	r_{CC}	1,330	1,325	1,339
	r_{CH}	1,098	1,094	1,085
C ₂ H ₂	r_{CC}	1,212	1,203	1,203
	r_{CH}	1,078	1,073	1,061

• FREQUÊNCIAS : ERROS DE CERCA DE 2%
 EM COMPOSTOS ORGÂNICOS SÃO COMUNS.

• MOMENTOS DE DIPÓLO:

MOLECULA	SVWN / TZVP-FIP	EXP
CO	0,24	0,11
H ₂ O	1,88	1,85
H ₂ S	1,15	0,97
HF	1,81	1,83
NH ₃	1,57	1,47

② RESULTADOS NÃO-CONFIÁVEIS PARA ENERGIAS DE ATOMIZAÇÃO E PARA SISTEMAS FRACAMENTE LIGADOS (LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E DÍMEROS DE GASES NOBRES)

• ENERGIAS DE ATOMIZAÇÃO DO CONJUNTO DE MOLECULAS 62:
SVWN/6-311+G(3df,2p): DESVIO MÉDIO DE 36,4 Kcal/mol

• DÍMERO DE ÁGUA:

CORRIGIDO PARA BSSE

ENERGIA DE INTERAÇÃO:

SVWN/6-311+G(3df,2p)	9,3(9) Kcal mol ⁻¹
EXP	5,4 Kcal mol ⁻¹

VANTAGENS E DESVANTAGENS DA APROXIMAÇÃO LDA

$$\int \bar{h}_{xc}^{LDA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 = \int \bar{h}_{xc}^{LDA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1$$

VANTAGENS:

- ① SATISFAZ A REGRA DE SOMA DO BURACO DE TROCA-CORRELAÇÃO (ISTO OCORRE POIS ESTA A PROXIMAÇÃO SE BASEIA NUM MODELO COMO O GÁS DE ELÉTRONS, O QUAL APRESENTA OBVIAMENTE UM BURACO DE TROCA-CORRELAÇÃO)
- ② DESCREVE ADEQUADAMENTE O COMPORTAMENTO ESFÉRICO DOS BURACOS DE TROCA-CORRELAÇÃO (PARA CÁLCULO DA ENERGIA DE TROCA-CORRELAÇÃO AS PARTICULARIDADES DA DISTRIBUIÇÃO ANGULAR DESTES BURACOS NÃO E-RELEVANTE).

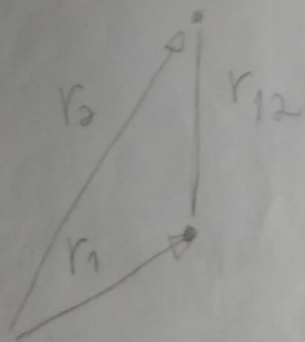
$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}_1) \underbrace{\int \frac{\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2}_{\text{QUANTIDADE PROPORCIONAL A } \frac{1}{r_1}} d\vec{r}_1$$

QUANTIDADE PROPORCIONAL
A $\frac{1}{r_1}$

DESVANTAGENS:

- ① ESTA APROXIMAÇÃO DE AUTO-INTERAÇÃO SOFRE DE PROBLEMAS SIGNIFICATIVOS.
- ② ALÉM DISTO, OS SISTEMAS REAIS NÃO APRESENTAM DENSIDADE UNIFORME E ESTA COSTUMA VARIAR RAPIDAMENTE DE UM PONTO PARA OUTRO DO ESPAÇO.



5. A APROXIMAÇÃO DE GRADIENTES GENERALIZADOS

PARA MELHORAR A DESCRIÇÃO DE SISTEMAS ATÔMICOS E MOLECULARES DADA PELA APROXIMAÇÃO LDA É NECESSÁRIO INCLUIR NO FUNCIONAL ALGUMA INFORMAÇÃO SOBRE A VARIAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA DE UM PONTO PARA OUTRO. ISTO PODE SER LEVADO ADIANTE VIA UMA EXPANSÃO, EM SÉRIE DE TAYLOR, NA QUAL LDA É O PRIMEIRO TERMO:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \underbrace{\int \rho(\vec{r}^D) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}^D}_{LDA} + \int \epsilon_{xc}(\rho) \frac{|\nabla \rho(\vec{r}^D)|^2}{\rho(\vec{r}^D)^{4/3}} d\vec{r}^D + \dots$$

TERMS QUE DEPENDEM DO LAPLACIANO DA DENSIDADE ($\nabla^2 \rho(\vec{r}^D)$), ETC

" GRADIENT EXPANSION APPROXIMATION (GGA) "

PORÉM, OS RESULTADOS OBTIDOS MANTENDO O PRIMEIRO E O SEGUNDO TERMOS DA EXPANSÃO SÃO SATISFATÓRIOS (SÃO GERALMENTE PIORES QUE OS OBTIDOS POR LDA).

RAZÕES PARA O DESEMPENHO RUIM DA GEA:
 ① ESTA EXPANSÃO NÃO É BEM COMPACTADA (NÃO CONVERGE MONOTOMICAMENTE)

② ESTAS EXPANSÕES FACILMENTE VIOLAM AS RELAÇÕES EXATAS DE FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO (EX: REGRAS DE SOMA)

COM BASE NISTO FOI SUGERIDO O USO DE "GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATIONS" (GGAs):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla \rho) d\vec{r}^3$$

← ESTAS EQUAÇÕES NÃO ESTÃO RESTRITAS À FORMA DA GEA

FUNCIONAIS SEMI-LOCAIS

ONDE SÃO ESCOLHIDOS FUNCIONAIS QUE SATISFAZEM AS RELAÇÕES EXATAS SELECIONADAS (AS MAIS IMPORTANTES) COMO, POR EXEMPLO, AS REGRAS DE SOMA DE BURACOS DE TROCA-CORRELAÇÃO) COSTUMAM SER ESCOLHIDAS).

ALÉM DISTO, É USUAL ESCREVER:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = E_x^{GGA}[\rho] + E_c^{GGA}[\rho]$$

E TAMBÉM:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) d\vec{r}^3 + \int F_{xc}(\rho, \nabla \rho) d\vec{r}^3$$

COM EQUAÇÕES SIMILARES PARA E_x^{GGA} E E_c^{GGA} .

① FUNCIONAIS DE TROCA GGA MAIS COMUNS:

- B ou B88 (BECKE; 1988): CONTÉM UM PARÂMETRO EMPÍRICO
- PBE (PERDEW, BURKE E ERNZERHOF; 1996): NÃO CONTÉM PARÂMETROS EMPÍRICOS

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + \int F[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r}^3$$

OU SEJA, SE BASEIAM NO MODELO DO GÁS DE ELÉTRONS COM CORREÇÕES EM TERMOS DO GRADIENTE $\nabla\rho(\mathbf{r}^3)$

② FUNCIONAIS DE CORRELAÇÃO GGA MAIS COMUNS:

- PW86 (PERDEW E WANG; 1986): CONTÉM UM PARÂMETRO EMPÍRICO.

$$E_c^{PW86}[\rho] = E_c^{LDA}[\rho] + \int F[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r}^3$$

- LYP (LEE, YANG E PARR; 1988): CONTÉM UM PARÂMETRO EMPÍRICO.

$$E_c^{LYP} = \int F[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r}^3$$

OU SEJA, ESTE FUNCIONAL NÃO É BASEADO NO GÁS DE ELÉTRONS, MAS SIM GMAI EM RESULTADOS DE ENERGIAS DE CORRELAÇÃO PARA O ÁTOMO DE HÉLIO OBTIDOS EM CÁLCULOS AVANÇADOS.

EX: ÁTOMO DE ARGÔNIO

$$E_x^{HF} = -30,19 \text{ Hartree} \quad E_x^{LSDA} = -27,86 \text{ Hartree} \quad E_x^B = -30,15 \text{ Hartree}$$

$$E_c^{PÓS-HF} = -0,722 \text{ Hartree} \quad E_c^{LSDA} = -1,431 \text{ Hartree} \quad E_c^{PW91} = -0,768 \text{ Hartree}$$

MÉTODOS PÓS-HF

LEVINE PJ 587 5ª Ed

A ENERGIA DE TROCA HF É EXATA POIS, POR DEFINIÇÃO E_c É AQUELA CORREÇÃO ALÉM DO HF

É POSSÍVEL COMBINAR QUALQUER GGAs PARA TROCA E CORRELAÇÃO.

DESEMPENHO DA APROXIMAÇÃO GGA EM RELAÇÃO À APROXIMAÇÃO LDA:

① MELHORAM AS PREVISÕES DE GEOMETRIAS, A DESCRIÇÃO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E ENERGIAS DE ATOMIZAÇÃO

• ENERGIAS DE ATOMIZAÇÃO DO CONJUNTO DE MOLÉCULAS G2:

SVWN/6-311+6(3d_f,2p) DESVIO MÉDIO DE 36,4 kcal/mol

BLYP/6-311+6(3d_f,2p) DESVIO MÉDIO DE 4,7 kcal/mol

• DÍMERO DE ÁGUA:
ENERGIA DE INTERAÇÃO

SVWN/6-311++6(3d_f,2p) 9,3 (9,1) kcal mol⁻¹

BLYP/6-311++6(3d_f,2p) 4,5 (4,2) kcal mol⁻¹

SLYP/6-311++6(3d_f,2p) 11,7 (11,5) kcal mol⁻¹

BVWN/6-311++6(3d_f,2p) 3,1 (2,9) kcal mol⁻¹

EXP 5,4 kcal mol⁻¹

(BSSE)

1 GGA + 1 LDA

ESTAS COMBINAÇÕES NÃO SÃO INDICADAS

CONCLUSÕES:

① CANCELAMENTOS DE GRUPOS COSTUMAM OCORRER EM DFT;

② PARCELO HAVER UM LIMITE NA PRECISÃO DE GGAs.