

6. FUNCIONAIS HÍBRIDOS

$E_{COR} = E_{exata}^{NR} - E_{HF}$ (ON BIG COMPLET) 10
 $E_{COR}^{(BASE)} = E_{FCI}^{(BASE)} - E_{HF}^{(BASE)}$

TERMO DE TROCA EXATO NO MÉTODO HF:

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0^{HF}(\vec{r}_1) \rho_0^{HF}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

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

ONDE ρ_0^{HF} DENSIDADE ELETRÔNICA DO ESTADO FUNDAMENTAL DADA PELO MÉTODO HF
 $h_X^{HF}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ BURACO DE TROCA CORRESPONDENTE

NOTE QUE $\rho_0^{HF}(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$

DENSIDADE EXATA DO ESTADO FUNDAMENTAL

ALÉM DISTO:

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_2) \right\rangle$$

TERMO EXATO NO CASO DE 4 DETERMINANTE DE SLATER.

NA DFT COM O FORMALISMO KS É POSSÍVEL ESCREVER

$$E_X^{KS} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0^{KS}(\vec{r}_1) \rho_0^{KS}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

E_X^{HF} , E_X^{KS} E E_X^{exata} SÃO USADAS COMO TERMOS EQUIVALENTES

UTILIZANDO OS SPIN-ORBITAIS KS:

$$E_X^{KS} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) \right\rangle$$

1

TERMO DE TROCA EXATO PARA UM DETERMINANTE DE SLATER DE ORBITAIS KS

SENDO ASSIM PODERÍAMOS ESCREVER:

$$E_{XC} = E_X^{EXATO} + E_C^{KS}$$

CONCLUSÕES:

1 DESTA FORMA, SERIA POSSÍVEL PROCURAR SOMENTE APROXIMAÇÕES PARA O TERMO DE CORRELAÇÃO, UMA VEZ QUE CONHECEMOS O TERMO DE TROCA EXATO.

2 ALÉM MAIOR QUE O TERMO DE TROCA É GERALMENTE MAIOR QUE O TERMO DE CORRELAÇÃO. Ex: $E_X^{HF} = -30,19$ H $E_C^{RHF} = -0,722$

PORÉM, EMBORA ESTE PROCEDIMENTO SEJA PROMISSOR
 PARA ÁTOMOS, ELE FALHA PARA MOLECULAS. NÃO
 É POSSÍVEL ATINGIR A MESMA PRECISÃO OBTIDA
 COM FUNCIONAIS GGA UTILIZANDO $E_x^{\text{EXATO}} + E_c^{\text{KS}}$.

MOTIVOS PARA ESTA FALHA:

O CONHECIMENTO DO BURACO DE "TROCA -
 CORRELAÇÃO" É UTILIZADO PARA OBTER A
 ENERGIA DE TROCA-CORRELAÇÃO. SENDO ASSIM
 NÃO BASTA CONHECER EXATAMENTE O
 BURACO DE TROCA SEM CONHECER TAMBÉM
 O BURACO DE CORRELAÇÃO. MELHORES RESULTADOS
 SÃO OBTIDOS, POR MEIO DE CANCELAMENTO
 DE ERROS, QUANDO AMBOS OS BURACOS
 DE TROCA E DE CORRELAÇÃO SÃO
 APROXIMADOS.

EX: MOLECULA DE H_2 (GRANDES DISTANCIAS H-H):

- BURACO DE TROCA \Rightarrow DELOCALIZADO
- BURACO DE CORRELAÇÃO \Rightarrow DELOCALIZADO
- BURACO DE TROCA-CORRELAÇÃO \Rightarrow LOCALIZADO

● VEJA QUE:

OS BURACOS DE TROCA E CORRELAÇÃO LDA E
 GGA SÃO LOCALIZADOS (AS EXPRESSÕES DE
 TROCA E CORRELAÇÃO SOMENTE DEPENDEM
 DA DENSIDADE E SEU GRADIENTE NUM
 PONTO DO ESPAÇO).

PORÉM, ESTA LINHA DE PESQUISA CONTINUA ATIVA.

OBS: SEPARAÇÃO DE E_{xc} EM TROCA E CORRELAÇÃO
 É ARTIFICIAL E SE BASEIA NO USO
 DE UM SISTEMA DE REFERÊNCIA PARTICULAR
 O DETERMINANTE DE SLATER.

• VIMOS QUE:

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

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

TERMO CTE
PARA OS SISTEMAS
(COM MESMA $\rho(r)$)

QUANDO $\lambda=0$:

$$\langle \Psi^{\lambda=0}[\rho] | \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi^{\lambda=0}[\rho] \rangle = E_x^{HF} + J[\rho]$$

$\Psi^{\lambda=0} = \bigoplus_S$ DETERMINANTE DE SLATER

QUANDO $\lambda=1$

NÃO HA ENERGIA DE CORRELAÇÃO, POIS ESTA É DEFINIDA COMO A CORREÇÃO EM RELAÇÃO A DESCRIÇÃO VIA DETERMINANTE

$$\langle \Psi^{\lambda=1}[\rho] | \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi^{\lambda=1}[\rho] \rangle = E_x^{HF} + J[\rho] + E_c^{exata} = J[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

$\Psi^{\lambda=1} = \Psi_{FULL-CI}$

COMBINAÇÃO LINEAR DE TODOS OS DETERMINANTES DE SLATER DE TODAS AS EXCITAÇÕES POSSÍVEIS

USAMOS LDA, GGA OU OUTROS TIPOS DE FUNCIONAIS DFT PARA ESTES TERMOS

• ENTÃO:

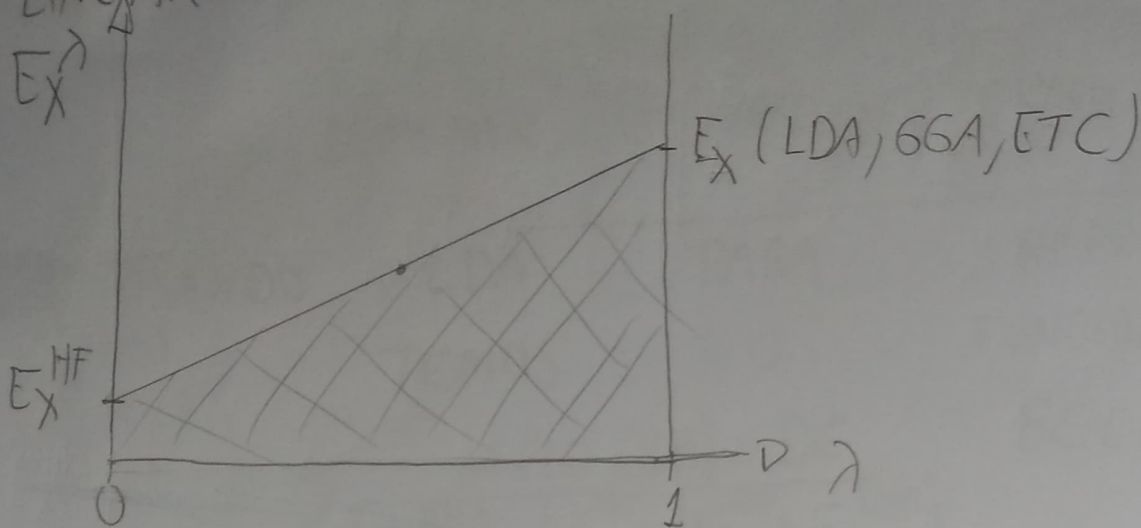
$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \langle E_{ee} \rangle d\lambda - J[\rho] = \int_0^1 E_{xc}^\lambda d\lambda = \int_0^1 E_x^\lambda d\lambda + \int_0^1 E_c^\lambda d\lambda$$

NESTE CASO

$$E_x[\rho] = \int_0^1 E_x^\lambda d\lambda$$

$$E_c[\rho] = \int_0^1 E_c^\lambda d\lambda$$

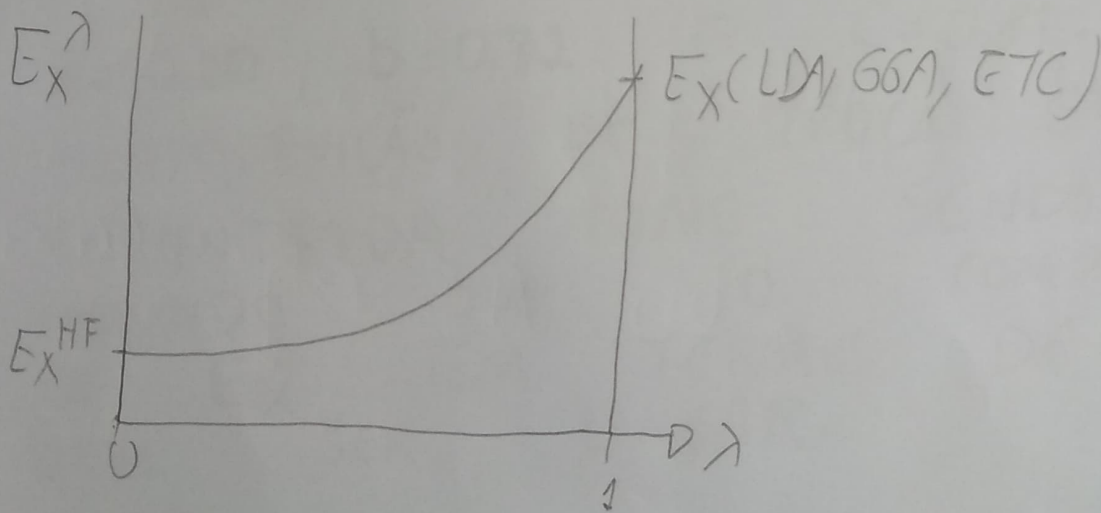
ANALISANDO $E_X[\lambda]$ E ASSUMINDO COMPORTAMENTO LINEAR:



$\int_0^1 E_X d\lambda \Rightarrow$ ÁREA SOB A CURVA

$$\int_0^1 E_X d\lambda = \underbrace{\frac{1}{2}(E_X^{HF} + E_X(LDA, GGA, ETC))}_{\text{VALOR MÉDIO DE } E_X^\lambda} \times \underbrace{1}_{\Delta\lambda}$$

• PORÉM, O COMPORTAMENTO DE E_X^λ PODE NÃO SER LINEAR



FUNCIONAIS HÍBRIDOS:

E_X^{KS} E E_X^{HF} SÃO USADOS PARA DESIGNAR O MESMO TERMO

① USANDO LDA PARA REPRESENTAR
 $E_X^{\lambda=0}$ TEMOS O FUNCIONAL
 MEIO A MEIO (HH) DE BECKE DE

$$E_{XC}^{BHH} = \frac{1}{2} E_X^{HF} + \frac{1}{2} E_X^{LDA} + E_C^{LYP}$$

1993. EM 1993, BECKE SUGERIU
 ② AINDA, OUTRA EXPRESSÃO PARA UM
 FUNCIONAL HÍBRIDO (B3PW91):

EXPRESSÃO IDENTICA AO B3LYP

$$\downarrow$$

$$E_C^{PW91} \downarrow E_C^{LYP}$$

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + b(E_X^{B88} - E_X^{LSDA}) + c(E_C - E_C^{PW91})$$

ONDE a, b e c SÃO PARÂMETROS EMPIRICOS AJUSTADOS PARA REPRODUZIR DADOS EXPERIMENTAIS.

OS VALORES ENCONTRADOS FORAM $a = 0,20$; $b = 0,72$ E $c = 0,81$. ENTÃO, A

CONTRIBUIÇÃO DE TROCA EXATA FOI ENCONTRADA COMO SENDO DE 20%, INDICANDO QUE O COMPORTAMENTO DE E_X^{λ} EM TERMOS DE λ NÃO DEVE SER LINGAR.

③ PORÉM, O MAIS UTILIZADO FUNCIONAL HÍBRIDO ATUALMENTE É O B3LYP. NESTE FUNCIONAL:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a-b) E_x^{LSDA} + a E_x^{HF} + b E_x^{B88} + c E_c^{LYP} + (1-c) E_c^{VWN}$$

ONDE $a = 0,20$; $b = 0,72$ e $c = 0,81$.

④ OUTRO FUNCIONAL HÍBRIDO IMPORTANTE É O PBE1PBE, ONDE NÃO HÁ PARÂMETROS EMPÍRICOS:

$$E_{xc}^{PBE1PBE} = E_{xc}^{PBE} + 0,25 (E_x^{HF} - E_x^{PBE})$$

GGA's

PROPOSTO A PARTIR DE RESULTADOS DE TEORIA DE PERTURBAÇÃO

OBS: O PESO DO TERMO DE TROCA EXATO DEVE VARIAR DE CASO PARA CASO.

EX: EM ESTES ESTADOS DEGENERADOS OU QUASE-DEGENERADOS PESO DEVERIA SER NULO COMO H_2 COM r_{HH} GRANDE

• DESEMPENHO DOS FUNCIONAIS HÍBRIDOS

1) ENERGIAS DE ATOMIZAÇÃO (GRUPO 62) BASE 6-311 + 6(3d_f, 2p)

DESVIOS MÉDIOS (Kcal/mol)

SUWN 36,4

BLYP 4,7

B3LYP 2,4

2) B3LYP: DESEMPENHO SATISFATÓRIO MESMO EM COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM CAMADAS ABERTAS (ELETRONS 6 DESEMPARELHADOS)

7 META-GGAs

ESTES FUNCIONAIS CONSIDERAM, ALÉM DA DENSIDADE ELETRÔNICA (ρ) E SEU GRADIENTE ($\nabla\rho$), O LAPLACIANO DA DENSIDADE ELETRÔNICA ($\nabla^2\rho$) OU A DENSIDADE DE ENERGIA CINÉTICA (τ):

$$\tau(\vec{r}^0) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla\psi_i(\vec{r}^0)|^2$$

ISTO OCORRE POR CONTA DA EXPANSÃO DE $E_{xc}[\rho]$ PARA CONSIDERAR QUE ρ VARIA DE UM PONTO PARA OUTRO (GGA).

ENTÃO:

$$E_{xc}^{\text{META-GGA}} = E_{xc}[\rho(\vec{r}^0), \nabla\rho(\vec{r}^0), \tau(\vec{r}^0), \nabla^2\rho(\vec{r}^0)]$$

ONDE PROCURA-SE SATISFAZER RELAÇÕES EXATAS VIA PARÂMETROS DESTES FUNCIONAIS. EX: PKZB E TPSS.

A IMPORTÂNCIA E O DESEMPENHO DESTES FUNCIONAIS AINDA ESTÃO SENDO AVALIADOS, MAS HÁ INDICAÇÕES QUE A INCLUSÃO DESTES TERMOS É ÚTIL PARA FUNCIONAIS DE TROCA-

CORRELAÇÃO

8 ~~META~~ HÍBRIDOS DE META-GGAs PODEM SER TAMBÉM ENTOMBRADOS EM FUNCIONAIS HÍBRIDOS COMO O B1B95, TPSSH E BMK.